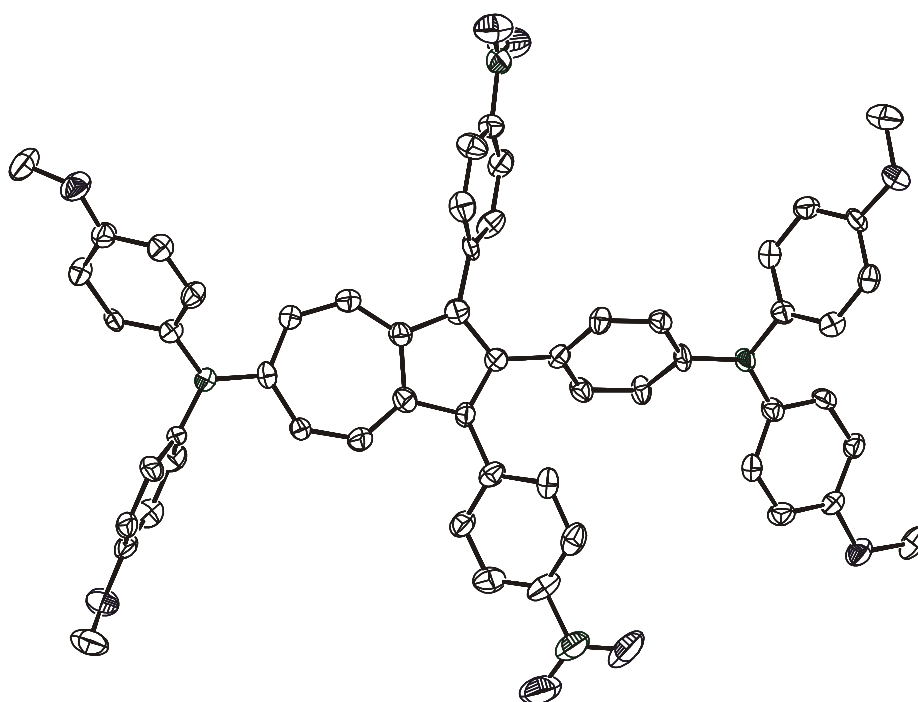


Elektronentransferprozesse in Triarylaminsystemen



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der naturwissenschaftlichen Fakultät
IV Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Gilbert Nöll
aus Münster
2001

Diese Arbeit wurde angeleitet von *Prof. Dr. C. Lambert*

Promotionsgesuch eingereicht am: 05.12.2001

Kolloquium am: 23.01.2002

Prüfungsausschuß

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Krienke

1. Gutachter: Prof. Dr. C. Lambert

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Daub

3. Prüfer: Prof. Dr. A. Vogler

Der experimentelle Teil dieser Arbeit entstand in der Zeit von April 1998 bis Januar 2000 am Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg und von Februar 2001 bis Juli 2001 am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. C. Lambert

und

Herrn Prof. Dr. J. Daub

für die Vergabe des Themas, die Förderung und das mit vielen Anregungen und Diskussionen verbundene Interesse an dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	Einleitung.....	1
1.1.1	Theoretische Grundlagen.....	2
1.1.2	Überblick	9
1.2	Aufgabenstellung.....	17
2	Übergang zwischen <i>Robin/Day</i> -Klasse II und III	24
2.1	Einleitung.....	24
2.2	Synthese.....	25
2.3	Elektrochemische Untersuchungen	26
2.3.1	Cyclovoltammetrie	26
2.3.2	Spektroelektrochemie	28
2.4	Elektronische Kopplung	33
2.5	Reorganisationsenergie.....	36
2.6	Geschwindigkeit des thermischen Elektronentransfers	38
2.7	Diskussion	39
3	Temperaturabhängigkeit der IV-CT-Bande.....	41
3.1	Elektrochemische Untersuchungen	41
3.1.1	Cyclovoltammetrie	41
3.1.2	Spektroelektrochemie	42
3.2	Bandenform	43
3.3	Reorganisationsenergien.....	45
3.4	Elektronische Kopplung und Geschwindigkeitskonstante des thermischen Elektronentransfers	46
3.5	Chemische Oxidation von 7	48
3.6	Röntgenstruktur von $7^+[\text{SbCl}_6]^-$	48
3.7	Optische Eigenschaften von $7^+[\text{SbCl}_6]^-$ im Festkörper	50
3.8	Diskussion	51
4	Einfluß niederenergetischer Brückenzustände auf den intramolekularen Elektronentransfer	53
4.1	Synthese.....	54
4.2	Elektrochemische Untersuchungen	55

4.2.1	Cyclovoltammetrie	55
4.3	UV/Vis/NIR-Messungen der Radikalkationen und Dikationen von 1 , 8 , 9 und 10	56
4.4	<i>Mulliken-Hush</i> -Analyse der Radikalkationen von 1 , 8 , 9 und 10	58
4.5	Reorganisationsenergien.....	64
4.6	Diskussion	66
5	Elektronentransfer über Wasserstoffbrücken	69
5.1	Synthese.....	70
5.2	Elektrochemische Untersuchungen	70
5.2.1	Cyclovoltammetrie	70
5.2.2	Spektroelektrochemie.....	70
5.3	Chemische Oxidation von 11	71
5.4	Diskussion	71
6	Elektronentransferprozesse in einem mehrdimensionalen Phosphoniumsalz.....	72
6.1	Synthese.....	73
6.2	Röntgenstruktur von 13	74
6.3	Elektrochemie.....	76
6.3.1	Cyclovoltammetrie	76
6.3.2	Spektroelektrochemie.....	77
6.4	Reorganisationsenergie.....	78
6.5	Elektronentransfer in 13K⁺ , 13K²⁺ und 13K³⁺	79
6.6	Diskussion	81
7	Tolanderivate mit unterschiedlichen Redoxpotentialen	82
7.1	Einleitung	82
7.2	Synthese.....	83
7.3	UV-Spektren.....	84
7.4	Elektrochemische Untersuchungen	85
7.4.1	Cyclovoltammetrie	85
7.4.2	Spektroelektrochemie.....	85
7.5	Elektronische Kopplung.....	87
7.6	Diskussion	88
8	Elektronentransferprozesse in trimerisierten Tolanderivaten.....	90
8.1	Einleitung	90
8.2	Synthese.....	91

8.3	UV-Spektren	92
8.4	Elektrochemische Untersuchungen	93
8.4.1	Cyclovoltammetrie	93
8.4.2	Spektroelektrochemie	94
8.5	Diskussion	97
9	Elektrochemische Polymerisation von Triarylamin-Bausteinen	99
9.1	Synthese	101
9.2	UV-Spektren	101
9.3	Elektrochemische Untersuchungen	103
9.3.1	Cyclovoltammetrie	103
9.3.2	Spektroelektrochemie von 31 , 32 und 33	107
9.4	Diskussion	111
10	Truxenonderivate: Lineare und nichtlineare optische Eigenschaften	113
10.1	Kurze Einführung in die nichtlineare Optik	114
10.2	Synthese der Truxenonderivate 38 - 41	117
10.3	UV/Vis-Spektren der Truxenonderivate	119
10.4	Elektrochemie von 35	121
10.4.1	Cyclovoltammetrie	121
10.4.2	Spektroelektrochemie	123
10.5	Hyperpolarisierbarkeitsmessungen an 35	123
10.6	Diskussion	124
11	Mehrdimensionale Phosphonium Chromophore: Nichtlineare optische Eigenschaften	126
11.1	Synthese	127
11.2	UV/Vis-Spektren von 13 , 14 und 15	127
11.3	Hyperpolarisierbarkeitsmessungen an 13 , 14 und 15	128
11.4	Diskussion	129
12	Donor-Akzeptor-substituierte Azulene: Elektronentransfer- und NLO-Eigenschaften	131
12.1	Einleitung	131
12.2	Synthese	132
12.3	Röntgenstruktur von 29 und 30	134
12.4	UV/Vis-Spektren	139
12.5	Elektrochemische Untersuchungen	141
12.5.1	Cyclovoltammetrie	141

12.5.2	Spektroelektrochemie von 29 und 30	144
12.6	Hyperpolarisierbarkeitsmessungen an 29 und 30	148
12.7	Dipolmomentmessung an 29	149
12.8	Diskussion	149
13	Experimenteller Teil	152
13.1	Allgemeiner Teil	153
13.1.1	Elektrochemie	153
	Cyclovoltammetrie am AK <i>Prof. Daub</i>	153
	Digitale Simulation der Cyclovoltammogramme	153
	UV/Vis Spektroelektrochemie am AK <i>Prof. Daub</i>	154
13.1.2	Chromatographie	154
13.1.3	Abkürzungen	154
13.2	Elektrochemischer Meßstand	155
13.2.1	Cyclovoltammetrie	155
13.2.2	Spektroelektrochemie	157
	Transmissionsmessungen	157
	Reflektionsmessungen	159
13.2.3	Elektrodenpoliermaschine	163
13.3	Synthesen	164
	1,4-Bis{4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenylethynyl}benzol 1	164
	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis(4-methoxyphenyl)-4,4'-biphenyldiamin 4	165
	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis-(4-methoxyphenyl)-2,6-naphthalindiamin 5	165
	<i>N,N,N',N'</i> -Tetra(4-methoxyphenyl)-1,4-phenylendiamin 6	166
	1,4-Bis{4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenylethynyl}(2,5-dimethoxy)benzol 8	167
	3,6-Bis{4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenylethynyl}benzo-15-krone-5 9	168
	Kronenether: 3, 6-Dibrom-benzo-15-krone-5 9a	170
	4-[<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)amino]benzoesäure 11	171
	Tetrakis{4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}methan 12	172
	Tetrakis{4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}phosphonium-tetrafluoroborat 13	173
	Tris{4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}phosphin 13a	174
	Tris{4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}phosphinoxid 14	175

4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl(triphenyl)phosphonium-tetrafluoroborat 15	176
<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N',N'</i> -di(4-tolyl)-4,4'-tolandiamin 16	177
<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N',N'</i> -di(4-chlorphenyl)-4,4'-tolandiamin 17	178
<i>N,N</i> -Di(4-chlorphenyl)- <i>N</i> -(4-iodphenyl)amin 17a	179
<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N',N'</i> -di(4-cyanophenyl)-4,4'-tolandiamin 18	179
<i>N,N</i> -Di(4-cyanophenyl)- <i>N</i> -(4-iodphenyl)amin 18a	180
1,3,5-Tris {4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-2,4,6-tris {4-[<i>N,N</i> -di(4-tolyl)amino]-phenyl} benzol 20	181
1,2,4-Tris {4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-3,5,6-tris {4-[<i>N,N</i> -di(4-tolyl)amino]-phenyl} benzol 21	181
1,3,5-Tris {4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-2,4,6-tris {4-[<i>N,N</i> -di(4-chlorphenyl)-amino]phenyl} benzol 22	183
1,2,4-Tris {4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-3,5,6-tris {4-[<i>N,N</i> -di(4-chlorphenyl)-amino]phenyl} benzol 23	183
1,3-Di-(4-Nitrophenyl)-2-{4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-6-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]azulen 29	184
1,2,3-Tris-{4-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-6-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)-amino]azulen 30	186
<i>N,N,N',N'</i> -Tetraphenyl-4,4'-tolandiamin 31	188
<i>N,N</i> -Diphenyl- <i>N</i> -(4-ethinylphenyl)amin	189
<i>N,N</i> -Diphenyl- <i>N</i> -(4-trimethylsilylethinylphenyl)amin	189
Bis[4(<i>N,N</i> -diphenylamino)phenyl]butadiin 32	190
<i>N,N</i> -Diphenyl- <i>N</i> -(4-tributylstannylethinylphenyl)amin 32a	191
<i>N,N,N',N'</i> -Tetraphenyl-3,4'-tolandiamin 33	191
<i>N,N</i> -Diphenyl-3-brom-4'-tolanamin 33a	192
4,9,14-Tris-[<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino]truxenon 35	193
4,9,14-Tris-[1-Aza-15-krone-5]truxenon 36	194
4,9,14-Tris-[<i>N</i> -(<i>S</i>)-(+)-2-(Methoxymethyl)-pyrrolidino]truxenon 37	195
4,9,14-Tris-[<i>o</i> -kresolo]truxenon 40	196
4,9,14-Tris-[<i>p</i> -Thiokresolo]truxenon 41	198
13.4 Daten aus den Röntgenstrukturanalysen	199
Röntgenstruktur von 7	199

	Röntgenstruktur von 13	201
	Röntgenstruktur von 29	202
	Röntgenstruktur von 30	205
14	Zusammenfassung	209
15	Formeltafel	212
16	Publikationen	218

Danksagung

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Elektronentransferprozesse¹ sind sowohl in der Chemie² als auch in der Biologie³ nahezu allgegenwärtig. Sie sind an fundamentalen Stoffwechselreaktionen wie zum Beispiel der Photosynthese oder der Atmung beteiligt⁴. In der Atmungskette überträgt das Protein Cytochrom c Elektronen von der Cytochrom c-Reduktase auf die Cytochrom c-Oxidase, wo die Reduktion von Sauerstoff erfolgt.

Die Grundlagen des Elektronentransfers sind in der Vergangenheit ausgiebig an anorganischen Intervallenzverbindungen studiert worden⁵. In dieser Verbindungsgruppe liegen (Übergangs)metalle in verschiedenen Oxidationsstufen vor. Die Metallzentren sind über Liganden verbrückt, die je nach Beschaffenheit eine unterschiedlich starke elektronische Wechselwirkung vermitteln können. Unter geeigneten Voraussetzungen tritt ein Elektronenübergang zwischen den Metallzentren auf. Dieser Übergang kann optisch oder thermisch angeregt werden. Der thermische Übergang wird bei ausreichender Population höherer Schwingungsniveaus durch Stöße mit Lösungsmittelmolekülen angeregt. Die optische Anregung erfolgt durch Licht aus dem sichtbaren- oder dem NIR-Bereich. Deshalb zeigen derartige Verbindungen oft eine charakteristische „Intervalence Charge Transfer“ (IV-CT)-Bande. Eine Analyse dieser Absorptionsbande erlaubt Aussagen über die energetische Kopplung der Redoxzentren.

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen des intramolekularen Elektronentransfers diskutiert, bevor ein kurzer Überblick über anorganische und organische Elektronentransfer-

¹ a) M. D. Newton, *Adv. Chem. Phys.* **1999**, 106, 303.

b) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. biophys. Acta* **1985**, 811, 265.

c) G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, 240, 440.

² P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13148.

³ *Chem. Rev.* **1992**, 92, 365.

⁴ A) L. I. Krishtalik, *Biochim. biophys. Acta* **1996**, 1273, 139.

b) C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warnke, R. S. Farid, P. L. Dutton, *Nature* **1992**, 355, 796.

⁵ a) C. Creutz, *Progr. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1.

b) N. Sutin, *Progr. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 441.

systeme gegeben wird. Besonders organische Verbindungen gewinnen hier seit kurzem immer mehr an Bedeutung.

1.1.1 Theoretische Grundlagen

Eine eindimensionale Intervallenzverbindung mit zwei gleichartigen Redoxzentren besitzt zwei entartete Grundzustände. Nach Marcus kann die potentielle Energie dieser beiden diabatischen (isolierten) Zustände durch zwei parabelförmige Hyperflächen beschrieben werden⁵. Wenn zwischen diesen diabatischen Grundzuständen eine elektronische Wechselwirkung in der Größenordnung von $V_{AB} \gg k_B T$ besteht, koppeln sie zu zwei adiabatischen Zuständen mit jeweils einer Energiehyperfläche für Grund- und angeregten Zustand². Hierbei beträgt die Kopplung am Knotenpunkt der diabatischen Hyperflächen den zweifachen Wert des Kopplungsmatrixelementes V_{AB} , das sich mit Hilfe der *Mulliken-Hush*-Theorie aus der IV-CT-Bande berechnen läßt^{6, 7}. Unter Kenntnis von V_{AB} erhält man die adiabatischen Hyperflächen als Energieeigenwerte E der folgenden Sekulargleichungen, wobei die Matrixelemente V_{AA} und V_{BB} , die die Energie der Verbindung im diabatischen Grundzustand A bzw. B beschreiben, durch parabelförmige Potentiale genähert werden:

$$\begin{vmatrix} V_{AA} - E & V_{AB} \\ V_{AB} & V_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{Gl. 1}$$

mit $V_{AA} = \langle \Psi_A | H | \Psi_A \rangle$, $V_{BB} = \langle \Psi_B | H | \Psi_B \rangle$ und $V_{AB} = \langle \Psi_A | H | \Psi_B \rangle$

⁶ a) J. R. Reimers, N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1989**, 134, 323.

b) N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1989**, 134, 323.

c) N. S. Hush, *Coord Chem. Rev.* **1985**, 64, 135.

d) N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1975**, 10, 361.

e) N. S. Hush, *Electrochim. Acta* **1968**, 13, 1005.

⁷ a) S. F. Nelsen, M. D. Newton, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 10023.

b) M. V. Basilevsky, I. V. Rostov. M. D. Newton, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 450, 69 und Erratum:

M. V. Basilevsky, I. V. Rostov. M. D. Newton, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 465, 240.

c) M. D. Newton, R. J. Cave, *Mol. Electron.* **1997**, 73.

d) M. D. Newton, R. J. Cave, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 249, 15.

Im Jahr 1967 stellten *Robin* und *Day* eine Klassifizierung auf, nach der gemischtvalente Verbindungen je nach Stärke ihrer Kopplung in drei Klassen eingeteilt werden können^{8,9} (Abbildung 1-1).

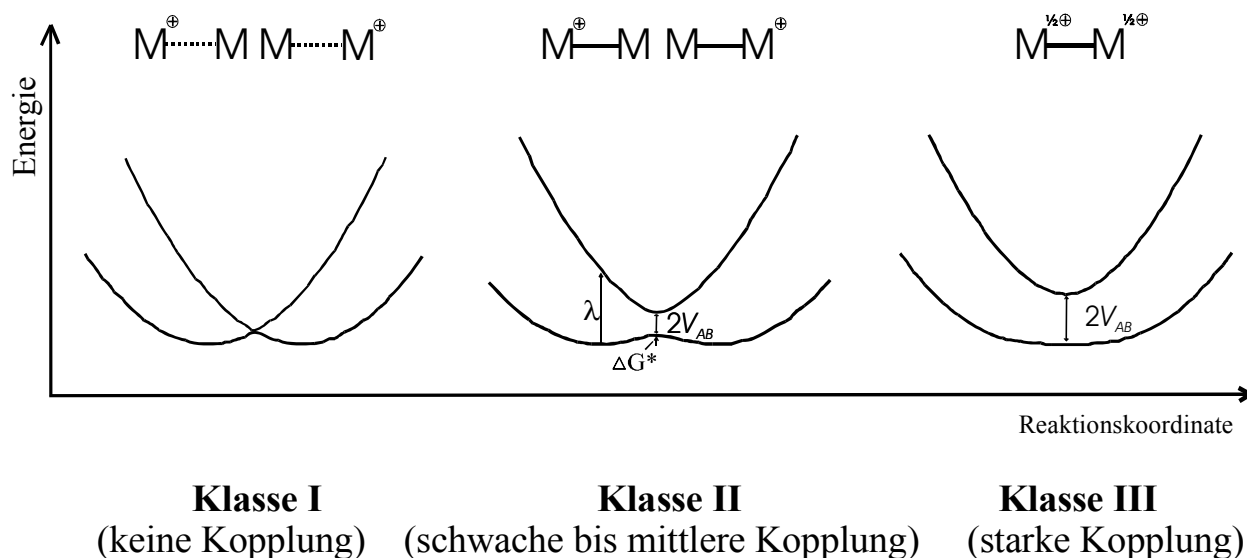


Abbildung 1-1: Klassifizierung der Wechselwirkung in einem eindimensionalen Molekül mit zwei Redoxzentren M nach *Robin* und *Day*. Die adiabatichen Hyperflächen werden für verschieden starke Kopplungsmatrixelemente V_{AB} nach Gl. 1 berechnet. Für die diabatischen Hyperfl. werden Parabeln angenommen: $V_{AA} = \lambda x^2$, $V_{BB} = \lambda (x-1)^2$.

***Robin/Day*-Klasse I**

In Verbindungen der *Robin/Day*-Klasse I gibt es keine oder nur eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren. Es kommt zu keiner Kopplung zwischen den diabatischen Hyperflächen. Eine IV-CT-Bande läßt sich nicht beobachten.

***Robin/Day*-Klasse II**

Nur in Verbindungen dieser Klasse ist ein IV-CT-Übergang möglich. Das Kopplungsmatrixelement ist gerade so groß, daß die adiabatische Hyperfläche des Grundzustands ein Doppelminimumpotential aufweist. Bei jeweils gleichen Redoxzentren sind die Minima entartet. Der IV-CT-Übergang in Verbindungen der *Robin/Day*-Klasse II zwischen den beiden entarteten Grundzuständen kann thermisch oder optisch erfolgen (Abbildung 1-2).

⁸ P. Day, *Endeavour* **1970**, 29, 45.

⁹ M. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1967**, 10, 247.

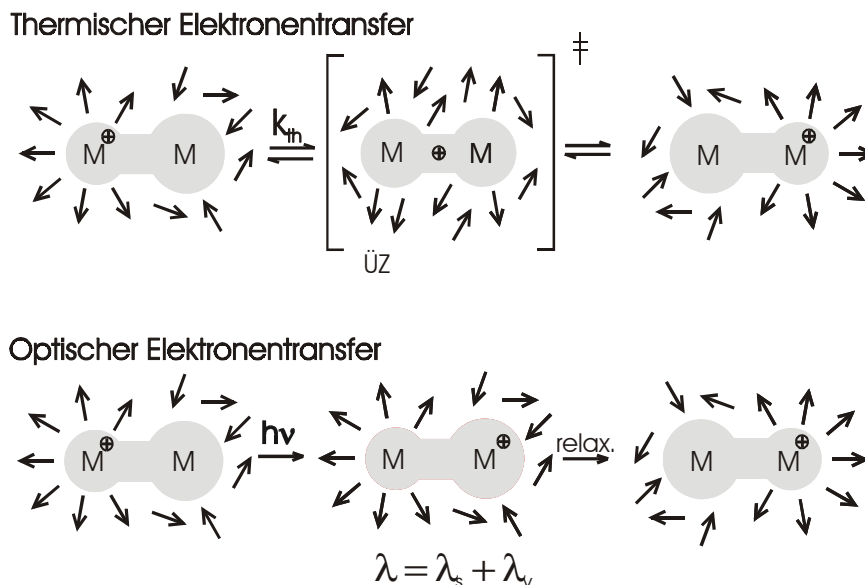


Abbildung 1-2: Unterschied zwischen thermisch und optisch angeregtem IV-CT- Übergang.

Beim thermischen Übergang wird ein symmetrischer Übergangszustand von Molekül und Lösungsmittel (als Dipole angedeutet) durchlaufen. Dieser Zustand kann durch Schwingungen bzw. durch Stöße mit Lösungsmittelmolekülen erreicht werden.

Optisch wird dagegen ein Franck-Condon Übergang angeregt. Es erfolgt erst der Elektronentransfer, dann relaxieren die Solvatationshülle (äußere Reorganisation) und die Bindungen im Molekül (innere Reorganisation).

Die Energie des optischen Übergangs $\tilde{\nu}_{\text{opt}}$ entspricht bei Annahme parabelförmiger diabatischer Hyperflächen der Summe aus innerer und äußerer Reorganisationsenergie: $\tilde{\nu}_{\text{opt}} = \lambda$, $\lambda = \lambda_s + \lambda_v$. Deshalb ist dieser Übergang solvatochrom. Man detektiert eine breite IV-CT-Bande ohne Schwingungsprogression, da die Vibrationsenergieniveaus dicht beieinanderliegen. Bereits bei Raumtemperatur sind auch viele höhere Niveaus besetzt.

Robin/Day-Klasse III

Die Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren ist in Verbindungen der Robin/Day-Klasse III so stark, daß die beiden diabatischen Hyperflächen zu zwei adiabatischen Hyperflächen mit nur einem Minimum im Grundzustand verschmelzen. Es kann ein optischer Übergang der Energie $\tilde{\nu}_{\text{opt}} = 2 V_{\text{AB}}$ angeregt werden, aber diese Energie entspricht nicht der Reorganisationsenergie λ . Es handelt sich nicht um einen IV-CT- Übergang.

Nachdem die *Robin/Day*-Klassifizierung kurz beschrieben worden ist, soll im Folgenden auf die Analyse der IV-CT-Bande mit Hilfe der *Mulliken-Hush*-Theorie eingegangen werden^{6, 7}.

Das Kopplungsmatrixelement V_{AB} berechnet sich für Verbindungen der *Robin/Day*-Klasse II nach Gleichung 2:

$$V_{AB} = \frac{\mu_{eg}}{er} \tilde{\nu}_{opt} \quad \text{Gl.2}$$

$\tilde{\nu}_{opt}$ Energie des optischen Elektronentransfers

r effektiver Abstand der Redoxzentren im Molekül

e Elementarladung

μ_{eg} Übergangsdipolmoment zwischen Grund- und angeregtem Zustand

μ_{eg} läßt sich mit Gleichung 3 durch Integration der Absorptionsbande unabhängig von der Bandenform berechnen.

$$\mu_{eg} = 0.09584 \sqrt{\frac{\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{opt}}} \quad \text{Gl. 3}$$

Den effektiven Abstand der Redoxzentren r für den Elektronentransfer erhält man aus Gleichung 4:

$$r = \frac{\Delta\mu_{diab}}{e} \quad \text{Gl. 4}$$

Die Differenz der diabatischen Dipolmomente $\Delta\mu_{diab}$ kann durch die Differenz der adiabatischen Dipolmomente $\Delta\mu_{adiab}$ und das Übergangsdipolmoment μ_{eg} ausgedrückt werden⁷ (Gl. 5):

$$\Delta\mu_{diab} = \sqrt{\Delta\mu_{adiab}^2 + 4\mu_{eg}^2} \quad \text{Gl. 5}$$

Um den Abstand r der Redoxzentren im Molekül mit Gleichung 4 und 5 zu berechnen, muß die Differenz der diabatischen Dipolmomente $\Delta\mu_{\text{diab}}$ bei Kenntnis von $\Delta\mu_{\text{adiab}}$ und μ_{eg} berechnet^{1a} oder mit quantenmechanischen Rechnungen ermittelt werden. Da dies oft nicht möglich oder zu aufwendig ist, findet man in der Literatur auch anders berechnete Abstände. In anorganischen Intervalenverbindungen wurde häufig der direkte Metall-Metall-Abstand verwendet.

In Verbindungen der *Robin/Day*-Klasse I ist ein Übergang zwischen den diabatischen Hyperflächen am Knotenpunkt verboten. Trotzdem können Elektronenübergänge auftreten, die durch Tunneleffekte ermöglicht werden. Wenn man die Hyperfläche des Grundzustandes entlang der Reaktionskoordinate betrachtet, dann gibt es am Knotenpunkt zwei Möglichkeiten: Das Molekül kann über den Knotenpunkt hinaus in einem Zustand auf der ursprünglichen diabatischen Hyperfläche bleiben und wieder in den Ausgangszustand zurückfallen oder entlang der adiabatischen Hyperfläche das zweite energetische Minimum erreichen. Adiabatizität bedeutet, daß abgesehen von optischen Übergängen jede Zustandsänderung des Moleküls entlang der Reaktionskoordinate ausschließlich auf der adiabatischen Hyperfläche des Grundzustandes erfolgt. Voraussetzung hierfür ist, daß die Kopplung am Knotenpunkt ein gewisses Mindestmaß hat^{1c, 2}, $V_{\text{AB}} \gg k_{\text{B}}T$. Die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Elektronentransfers läßt sich bei einer Mindestpopulation höherer Schwingungsniveaus durch eine Arrheniusgleichung ausdrücken: $k_{\text{th}} = A e^{-(E_a / RT)}$. Die notwendige Mindestpopulation höherer Schwingungsniveaus ist nur oberhalb einer gewissen Temperatur, dem „High-Temperature“-Limit (HTL), gewährleistet. Die Anregungsenergie dieser Molekülschwingungen läßt sich durch die effektive Kernfrequenz ν_n abschätzen. Folgende Bedingung muß erfüllt sein^{2, 6c}: $2 k_{\text{B}} \cdot T \gg h \cdot \nu_n$. Für diabatische Reaktionen geht das Kopplungsmatrixelement V_{AB} quadratisch in den Vorfaktor A der Arrheniusgleichung ein, die Geschwindigkeitskonstante ist von der Stärke der Kopplung stark abhängig. Für rein adiabatische Reaktionen kann die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Elektronentransfers nach Gleichung 6 bestimmt werden. Um die Bedingung der Adiabatizität bei schwachen Kopplungen zu überprüfen, kann der Adiabatizitätsfaktor κ z. B. nach Gleichung 33 in Lit^{5a} berechnet und gegebenenfalls im Vorfaktor der Geschwindigkeitsgleichung berücksichtigt werden. Bei schwacher Kopplung gewinnen auch Tunneleffekte an Bedeutung, die dann ebenfalls durch einen Koeffizienten berücksichtigt werden können.

$$k_{th} = \nu_n e^{-(\Delta G^*/RT)} \quad \text{Gl. 6}$$

ν_n Effektive Kernfrequenz

Die effektive Kernfrequenz ν_n erhält man aus Gl. 8 – 10. Die Aktivierungsenergie des thermischen Übergangs ΔG^* berechnet sich bei Annahme parabelförmiger Hyperflächen nach Gleichung 7.

$$\Delta G^* = \frac{\tilde{\nu}_{opt}^2}{4} - V_{AB} + \frac{V_{AB}^2}{\tilde{\nu}_{opt}} \quad \text{Gl. 7}$$

Die Halbwertsbreite der IV-CT-Bande ist temperaturabhängig, sie nimmt mit steigender Temperatur zu. Die theoretische Halbwertsbreite für das „High-Temperature“-Limit lässt sich für Verbindungen mit entarteten Redoxzentren nach Gleichung 8 bestimmen^{1b}:

$$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}(HTL) = [(16 \ln(2) k_B T) \tilde{\nu}_{opt}]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 8}$$

Bei 298 K hat Gleichung 8 folgende Form:

$$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}(HTL) = 47.94 \text{ cm}^{-1} \sqrt{\tilde{\nu}_{opt}}$$

Zwischen der gemessenen Halbwertsbreite und der Halbwertsbreite am HTL besteht die in Gleichung 9 beschriebene Beziehung:

$$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}} = g(\nu_n, T) \tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}(HTL) \quad \text{Gl. 9}$$

Wenn man das Verhältnis $g(v_n, T)$ zwischen gemessener Halbwertsbreite und der Halbwertsbreite am HTL nach Gleichung 9 berechnet hat, lässt sich aus Gleichung 10 numerisch die Größe der effektiven Kernfrequenz v_n bestimmen¹⁰:

$$g(v_n, T) = \left[\frac{h v_n}{2 k_B T} \coth \left(\frac{h v_n}{2 k_B T} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 10}$$

Die Lösungsmittelabhängigkeit der inneren Reorganisationsenergie λ_s kann nach Marcus^{1b} mit Gleichung 11 beschrieben werden:

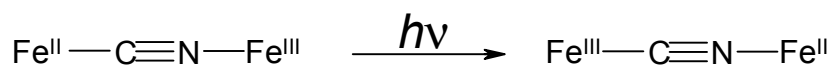
$$\lambda_s = e^2 \left[\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} + \frac{1}{r} \right] \left[\left[\frac{1}{n_D^2} - \frac{1}{\epsilon_S} \right] \right] \quad \text{Gl. 11}$$

e	Elementarladung
a_1, a_2	Radius der jeweiligen Redoxzentren
r	Abstand der Redoxzentren
n_D	Brechungsindex des Lösungsmittels
ϵ_S	Molrefraktivität des Lösungsmittels

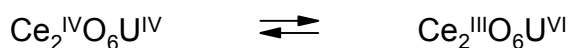
¹⁰ Gleichung 10 wird von *S. F. Nelsen et al.* kritisiert, da für Verbindungen mit gleichen effektiven Kernfrequenzen v_n experimentell unterschiedliche $g(v_n, T)$ -Werte gefunden wurden: a) S. F. Nelsen, D. A. Trieber, R. F. Ismagilov, Y. Teki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5684, b) S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5373.

1.1.2 Überblick

Als eine der ersten Intervalenzverbindungen wurde Berliner Blau, $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, bereits im Jahr 1704 synthetisiert^{9, 11}. Die Ursache der Farbigkeit dieser Verbindung war damals jedoch unbekannt. Im Berliner Blau ist jedes Fe-Ion oktaedrisch von sechs CN-Ionen umgeben. Dabei ist das weichere Lewis-basische Kohlenstoffende von CN^- mit dem weicheren Lewis-sauren Fe^{2+} und das härtere Lewis-basische Stickstoffende mit dem härteren Lewis-sauren Fe^{3+} verknüpft. Die optische Anregung eines Elektronenübergangs zwischen den beiden Eisenzentren bedingt die blaue Farbe.



Das erste Mal wurde ein optisch angeregter Elektronenübergang als Ursache für die Farbigkeit gemischtvalenter Verbindungen im Jahr 1915 von *Hofmann* und *Hörschele* postuliert^{11, 12}. Sie schrieben die blaue Farbe in Cer-Uran-Blau einem oszillierendem Wechsel der Oxidationsstufe unter dem „Antrieb des Lichtes“ zu:

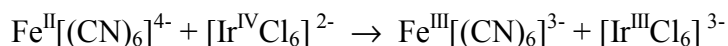


In wässriger Lösung liegen Übergangsmetallverbindungen nicht immer als gemischtvalente Komplexe, sondern häufig als separierte einkernige Komplexe vor, die sich einander erst annähern müssen, um einen Elektronentransfer zwischen den Metallzentren zu ermöglichen. Je nachdem, ob der Elektronenübergang inter- oder intramolekular erfolgt, unterscheidet man zwischen dem „Outer-Sphere“- und dem „Inner-Sphere“-Mechanismus, bei dem größere Elektronentransfer-Geschwindigkeiten erreicht werden können¹³. Bei „Outer-Sphere“-Reaktionen erfolgt der Elektronentransfer über einen Begegnungskomplex, in dem die Koordinationsphären beider Metallkomplexe während des Übergangs erhalten bleiben, wie zum Beispiel bei folgender Reaktion:

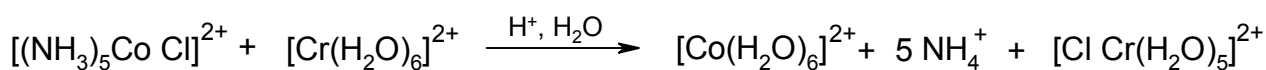
¹¹ H. M. Powell, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 73.

¹² K. A. Hofmann, K. Hörschele, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1915**, 48, 20.

¹³ K. Wieghardt, *Chem. in unserer Zeit* **1987**, 21, 50.



Dagegen wird beim „Inner-Sphere“-Mechanismus durch Ligandenaustausch ein Vorläuferkomplex gebildet, in dem beide Metallzentren über einen gemeinsamen Brückenliganden miteinander verbunden sind. Wenn in diesem zweikernigen Komplex der Elektronentransfer erfolgt ist, kann der dadurch entstandene Folgekomplex je nach Stabilität wieder zerfallen. Die Liganden können danach an ein anderes Metallzentrum gebunden sein als vor dem Elektronentransfer. Deshalb ist es möglich, daß außer dem Elektron auch der Brückenligand übertragen wird, wodurch sich dieser Mechanismus beweisen läßt. Eine derartige Reaktion wurde erstmals von *H. Taube et al.* beschrieben¹⁴:



Anorganische gemischtvalente Übergangsmetallkomplexverbindungen weisen oft nur sehr intensitätsschwache IV-CT-Banden auf. Die genaue Analyse dieser Banden ist häufig durch Überlagerung mit weiteren niederenergetischen Banden, hervorgerufen durch $d \rightarrow d$, **Metall**→**Ligand** oder **Ligand**→**Metall** CT-Übergänge, erschwert oder unmöglich. Deshalb war die Klassifizierung des Creutz-Taube Salzes $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru-pz-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ lange umstritten. Heute ist man sich einig, daß es sich um eine Verbindung mit delokalisierte Ladungsverteilung zwischen den Redoxzentren handelt¹⁵.

Besonders schnelle thermische Elektronentransferreaktionen können in Molekülen auftreten, die dem Grenzbereich zwischen lokalisierten (Klasse II) und delokalisierten (Klasse III) Redoxsystemen zuzuordnen sind¹⁶, denn in diesen Verbindungen existiert nur eine geringe energetische Aktivierungsbarriere für den Elektronentransfer. *T. J. Meyer et al.*¹⁷ untersuchten Pyrazin- und N_2 -verbrückte zweikernige Osmiumkomplexe, die in diesem Grenzbereich liegen.

¹⁴ H. Taube, H. Myers, R. L. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4118.

¹⁵ a) R. J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 273.

b) S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4197.

¹⁶ a) K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2655.

b) M. C. DeRosa, C. A. White, C. E. B. Evans, R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1396.

c) S. F. Nelsen, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 581.

¹⁷ a) K. D. Demadis, G. A. Neyhart, E. M. Kober, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7121.

b) K. D. Demadis, E.-S. El-Samanody, G. M. Coia, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 535.

*T. Ito et al.*¹⁸ ermittelten IR-spektroskopisch hohe Geschwindigkeitskonstanten für den Elektronentransfer zwischen Pyrazin-verbrückten Rhenium-Clustern. Eine detaillierte Bandenformanalyse nach *Hush* war in diesen Verbindungen nicht möglich, da die IV-CT-Bande durch andere Banden überlagert ist. Um derartige Überlagerungen zu umgehen, kann man andere Brückenliganden verwenden. Zum Beispiel untersuchten *A. Vogler et al.* mehrere CN⁻-verbrückte heteronukleare Übergangsmetallverbindungen, in denen die ML-CT-Bande des Übergangs vom Metallzentrum in die Cyanid-Brücke (anders als bei häufig verwendeten Brückenliganden wie Pyrazin oder Bipyridin) in Bezug auf die IV-CT-Bande so hypsochrom verschoben ist, daß keine Überlagerung dieser Banden auftritt¹⁹.

Weitaus weniger wurden bisher rein organische IV-CT-Verbindungen untersucht. *D. O. Cowan et al.* analysierten bereits 1973 ein Tetrathiafulvalenradikalkation, bei dem es sich um ein delokalisiertes Klasse III-System handelte. Von *J. Bonvoisin et al.* wurden unterschiedlich verbrückte Bis(tetrathiafulvalen)-Radikalkationen miteinander verglichen²⁰. Elektronentransferprozesse wurden ESR-spektroskopisch in konjugierten Dichinon- und Diimid-Radikalanionen²¹ und in unkonjugierten Bis(indanon)-Radikalanionen²² untersucht. Stellvertretend sind in Abbildung 1-3 einige neutrale Vorstufen der eben erwähnten Radikalanionen gezeigt.

¹⁸ a) T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, J. Washington, C. P. Kubiak, *Science* **1997**, 277, 660.

b) T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, H. Kido, I. S. Zavarine, T. Richmond, J. Washington, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4625.

¹⁹ a) A. Vogler, A. H. Osman, H. Kunkely, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2337.

b) A. Vogler, A. H. Osman, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 159.

²⁰ K. Lahlil, A. Moradpour, C. Bowlas, F. Menou, P. Cassoux, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, G. Dive, D. Dehareng, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9995.

²¹ S. F. Rak, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1388.

²² P. Fürderer, F. Gerson, J. Heinzer, S. Mazur, H. Ohja-Nishiguchi, A. H. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2275.

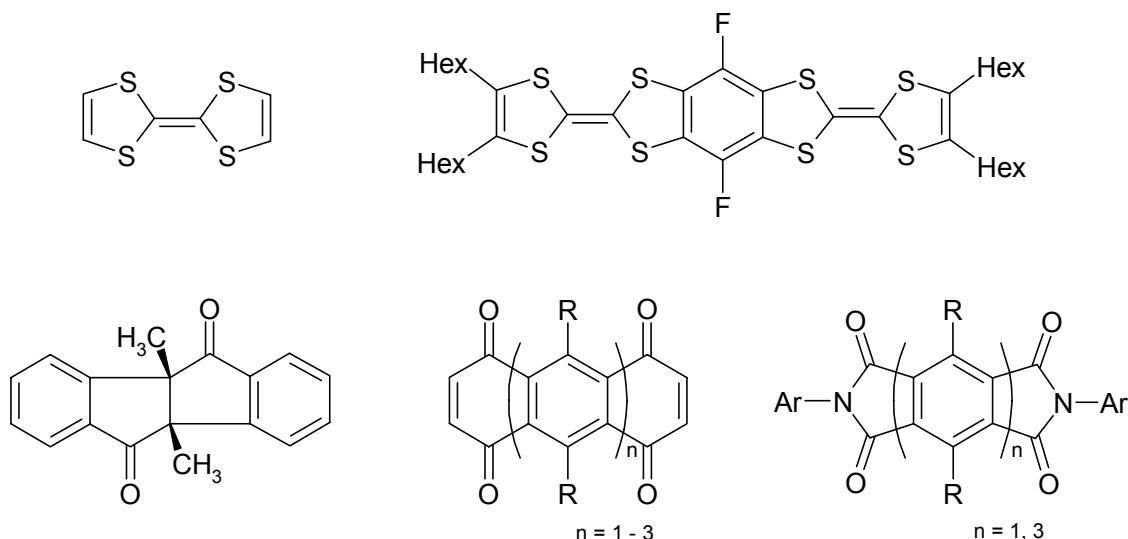
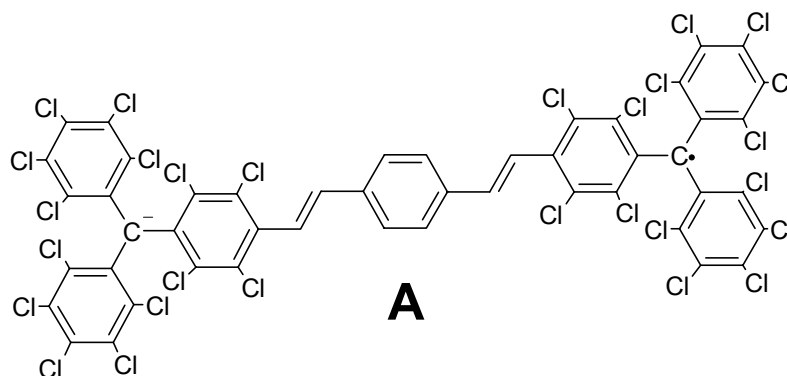


Abbildung 1-3: Vorstufen organischer Radikationen.

C. Rovira, J. Bonvoisin *et al.*²³ untersuchten Elektronentransfereigenschaften in Radikalanionen von *m*- und *p*-Divinylphenylen-verbrückten Bis(perchlortriphenylmethyl)-Diradikalen, wobei die elektronische Kopplung im abgebildeten *para*-verknüpften Radikalanion sehr viel stärker ist als bei *meta*-Verknüpfung. Das *p*-Divinylphenylen-verbrückte Bis(perchlortriphenylmethyl)-Radikalanion **A** zeigt einen Elektronentransfer über eine Distanz von ca. 2 nm.



Das Interesse an Elektronentransportmechanismen über große Distanzen liegt unter anderem darin begründet, daß man den Ladungstransport in oder zwischen elektronischen Bauteilen und Speichermedien verbessern möchte. Gleichzeitig sollen diese technischen Bausteine kleiner und

²³ a) C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 240.

b) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2190.

leistungsfähiger werden²⁴. Aus diesem Grund versucht man, molekulare Drähte zu entwickeln^{25, 26}. Um die Theorie des Elektronentransfers über große Distanzen zu diskutieren, bedient man sich häufig eines einfachen Modells, in dem ein Donor D über eine den Austausch vermittelnde Brücke B mit einem Akzeptor A verknüpft ist (Abbildung 1-4). Auch das Medium (Solvens), in dem sich dieses Molekül befindet, hat einen Einfluß auf den Ladungstransfer $\text{DBA} \rightarrow \text{D}^+\text{BA}^-$.

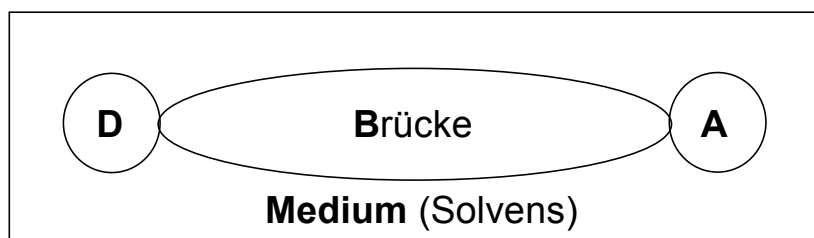


Abbildung 1-4: Einfaches Modell für einen Elektronentransfer, der von einem Donor über eine Brücke zum Akzeptor erfolgt. Das Medium beeinflusst diese Reaktion.

Wenn elektronische Donor- und Akzeptorzustände durch virtuelle elektronische Brückenzustände gekoppelt sind, ohne daß die Ladung (Elektron oder Loch) vibronisch in der

²⁴ a) Y. Okawa, M. Aono, *Nature* **2001**, 409, 683.

b) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3484.

c) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791.

d) J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, 286, 1550.

e) M. A. Ratner, J. Jortner, *Mol. Electron.* **1997**, 5.

²⁵ a) P. N. Taylor, M. J. O'Connell, L. A. McNeill, M. J. Hall, R. T. Aplin, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 19.

b) L. E. Hall, J. R. Reimers, N. S. Hush, K. Silverbrook, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 1510.

c) F. Barigelletti, L. Flamigni, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 1.

d) B. Schlicke, L. De Cola, P. Belser, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 267.

e) T. D. Selby, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12155.

f) L. M. Tolbert, X. Zhao, Y. Ding, L. A. Bottomley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12891.

²⁶ a) K. Kilsa, J. Kajanus, A. N. Macpherson, J. Martensson, B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3069.

b) S. Creager, C. J. Yu, C. Bamdad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. Chong, g. T. Olsen, J. Luo, M. Gozin, J. F. Kayssem, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1059.

c) W. B. Davies, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, 396, 60.

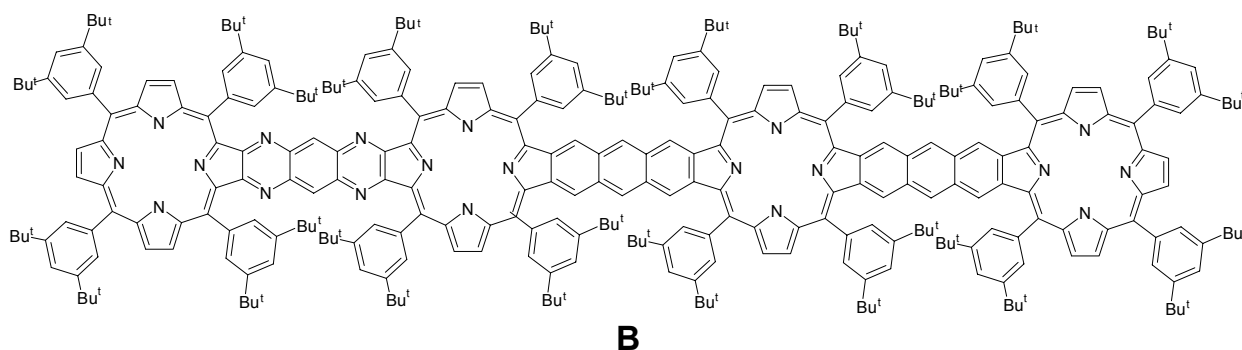
d) J. M. Tour, M. Kozaki, J. M. Seminario, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8486.

e) B. Jiang, S. W. Yang, S. L. Bailey, L. G. Hemans, R. A. Niver, M. A. Bolcar, W. E. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 365.

Brücke lokalisiert ist, spricht man von einem Superaustausch²⁷. Hierbei nimmt die Geschwindigkeitskonstante bzw. die Kopplung exponentiell mit dem Anstieg des effektiven Abstandes zwischen den Redoxzentren, also mit zunehmender Brückenlänge ab^{7c, 24e, 26c, 27}. Im Gegensatz dazu wird ein Austausch über energetische Brückenzustände mit lokalen Minima (D^+B^-A oder DB^+A^-) als „Hopping“-Mechanismus bezeichnet, wobei sich die Geschwindigkeit des Ladungstransfers aus den Geschwindigkeiten der einzelnen Teilschritte zusammensetzt^{7c, 24e, 26c, 27}.

Redoxsysteme, die eine geringere (im Idealfall eine lineare) Abstandsabhängigkeit des Ladungstransfers und somit einen geringen Widerstand der Brücke aufweisen, werden als molekulare Drähte bezeichnet, da sie durch ihre hohe Leitfähigkeit Analogien zu metallischen Leitern bzw. Drähten aufweisen.

Von *J. R. Reimers et al.* wurden für Porphyrinoligomere²⁸ wie zum Beispiel für das Porphyrintetramer **B** mit einer Spannweite von 56 Å aufgrund quantenmechanischer Berechnungen gute Leitfähigkeiten postuliert^{29, 30}.



Von *M. Mayor et al.*³¹ wurden unterschiedlich verbrückte Bis[Penta(phenylsulfanyl)phenyl]-Radikalanionen auf mögliche Elektronentransferprozesse analysiert. Das Radikalanion der Diinverbrückten Verbindung **C** wurde der *Robin/Day*-Klasse III zugeordnet, da die Absorptionsbande

²⁷ R. Kosloff, M. A. Ratner, *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 45.

²⁸ a) A. Ambroise, R. W. Wagner, P. Dharma Rao, J. A. Riggs, P. Hascoat, J. R. Diers, J. Seth, R. K. Lammi, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1023.

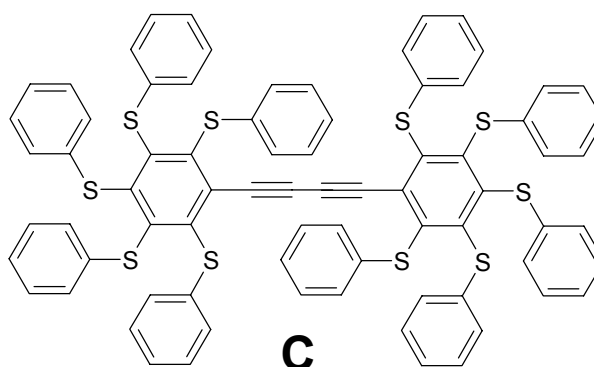
b) A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2649.

²⁹ J. R. Reimers, T. X. Lü, M. J. Crossley, N. S. Hush, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 353.

³⁰ M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1569.

³¹ M. Mayor, M. Büschel, K. M. Fromm, J.-M. Lehn, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1266.

im IR-Bereich eine für delokalisierte Verbindungen charakteristische Schwingungsfeinstruktur aufweist.



S. F. Nelsen *et al.*³² untersuchten Bis(hydrazin)-Radikalkationen und verwandte Systeme mit variablen aromatischen und aliphatischen Brückenmolekülen (Abbildung 1-5):

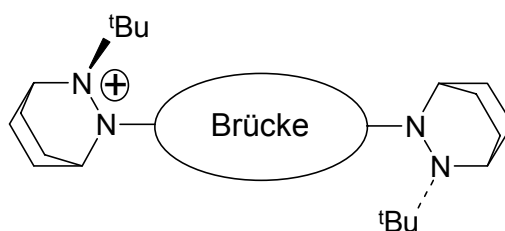
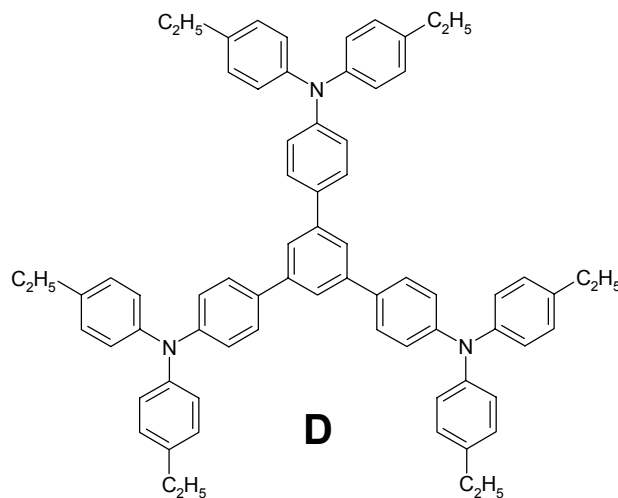


Abbildung 1-5: Bis(hydrazin)-Radikalkationen mit unterschiedlichen Verbrückungen.

Diese Verbindungen weisen oft Elektronenübergänge in einem Geschwindigkeitsbereich auf, in dem eine ESR-spektroskopische Bestimmung der Elektronentransfer-Geschwindigkeitskonstante den Vergleich mit nach der *Mulliken-Hush*-Theorie berechneten Werten ermöglicht.

-
- ³² a) S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. A. Trieber, *Science* **2000**, 278, 846.
 b) S. H. Hong, D. H. Evans, S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 486, 75.
 c) S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1924.
 d) S. F. Nelsen, H. Q. Tran, M. A. Nagy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 298.
 e) S. F. Nelsen, M. T. Ramm, J. J. Wolff, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6863.
 f) S. F. Nelsen, D. A. Trieber, J. J. Wolff, D. R. Powell, S. Rogers-Crowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6873.
 g) S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6313.
 h) S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2047.
 i) S. F. Nelsen, J. Adamus, J. J. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1589.
 k) S. F. Nelsen, H. Chang, J. J. Wolff, J. Adamus, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12276.

*J. Bonvoisin et al.*³³ studierten Elektronenübergänge in mehrdimensionalen Triarylaminen mit drei *meta*-verknüpften Redoxzentren wie in Verbindung **D**:



Es hat sich gezeigt, daß Triarylamin-Radikalkationen sehr intensive IV-CT-Banden aufweisen können, die nicht durch andere Banden überlagert werden und sich deshalb für eine Bandenanalyse nach der *Mulliken-Hush* Theorie eignen³⁴. Diese Banden treten nur im gemischtvalenten Zustand auf und gehen bei Oxidation aller Redoxzentren wieder vollständig zurück. Darüberhinaus zählen Triarylamin-Verbindungen nicht zuletzt aufgrund ihrer hohen Reversibilität und Langzeitstabilität zu den besten bekannten organischen Lochleitern³⁵. In der Technik finden sie unter anderem Anwendung in der Elektrophotographie³⁶ (Xeroxprozeß), in

³³ a) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. van der Auwaraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17079, 18006.

b) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. van der Auwaraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5052.

³⁴ a) G. Nöll, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg **1998**.

b) C. Lambert, G. Nöll, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2239.

³⁵ a) P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*, Marcel Dekker, New York, **1993**.

b) M. Thelakkat, R. Fink, F. Haubner, H.-W. Schmidt, *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 157.

³⁶ a) H. Bässler, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 662.

b) R. W. Grundlach, *J. Electrostat.* **1989**, *24*, 3.

c) J. W. Weigl, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 386.

d) S. C. Suh, M. C. Suh, S. C. Shim, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1991.

Elektrolumineszenzelementen^{35, 37}, in photorefraktiven Materialien³⁸ oder in elektrochromen Fenstern³⁹.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung intramolekularer Elektronentransferreaktionen in ein- und mehrdimensionalen Triarylaminsystemen. Hierzu eignen sich elektrochemische Untersuchungsmethoden. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Cyclovoltammetrie und UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie. Ein Arbeitsplatz für diese Meßtechniken mit Möglichkeit zu Tieftemperaturexperimenten soll im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut werden.

Eindimensionaler Elektronentransfer

In eindimensionalen Verbindungen soll die Abhängigkeit des IV-CT-Prozesses von den Eigenschaften des π -Spacers zwischen den Redoxzentren untersucht werden. Hier ist die Änderung des IV-CT-Übergangs im Grenzfall zwischen einem *Robin/Day*-Klasse II- und einem Klasse III System von besonderem Interesse. Das Radikalkation von *N,N,N',N'*-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-tolan-4,4'-diamin läßt sich in die *Robin/Day*-Klasse II einordnen³⁴. Dagegen ist einfach oxidiertes Tetramethylphenylendiamin (Wursters Blau) ein delokalisiertes Radikalkation, dessen Absorptionsspektrum Schwingungsfeinstruktur zeigt⁴⁰. Daher sollte es möglich sein, durch eine Verringerung des Abstandes zwischen den Triarylamin-Redoxzentren (**TRA**) in Triarylaminen die Kopplung zu verstärken und sich der *Robin/Day*-Klasse III anzunähern (Abbildung 1-6).

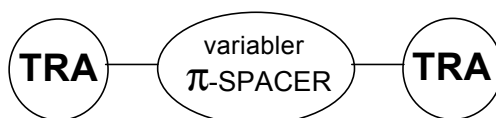


Abbildung 1-6: Modell für das Design von Molekülen zwischen *Robin/Day*-Klasse II und III.

³⁷ C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.

³⁸ W. E. Moerner, S. M. Silence, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 127.

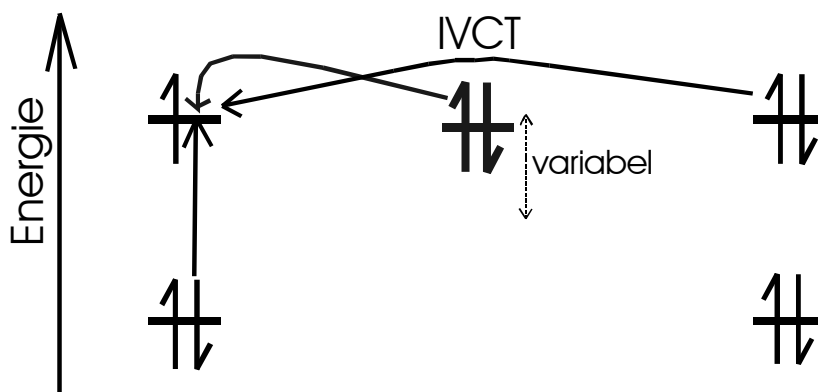
³⁹ Y. Nishikitani, M. Kobayashi, S. Uchida, T. Kubo, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 2035.

⁴⁰ a) A. Neudeck, I. Kress, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 437, 141.

b) A. Petr, L. Dunsch, A. Neudeck, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 412, 153.

Weiterhin soll an geeigneten Verbindungen die Temperaturabhängigkeit des IV-CT-Übergangs untersucht werden⁴¹. Wie aus Gleichung 11 hervorgeht, ist die Solvensreorganisationsenergie λ_s vom Brechungsindex des Lösungsmittels n_D abhängig, der bei tiefen Temperaturen etwas zunimmt. Aus Gleichung 6 läßt sich für tiefere Temperaturen eine Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstante k_{th} des thermischen Elektronentransfers erwarten. Wenn der Elektronentransfer den Geschwindigkeitsbereich von Kernschwingungen erreicht ($>10^{13} \text{ s}^{-1}$), kann man die Ladung als delokalisiert betrachten. In diesem Fall gilt die *Born-Oppenheimer*-Näherung nicht mehr, Kern- und Elektronenbewegung sind stark gekoppelt. So gesehen bedingt eine kleinere Geschwindigkeitskonstante k_{th} eine stärkere Lokalisierung der Ladung. Dagegen sagen theoretische Berechnungen von *S. B. Piepho* auf der Basis eines „vibronic coupling“ Modells für tiefere Temperaturen eine stärkere Delokalisierung vorher⁴². Mit diesem Modell wird die Form und die energetische Lage von IV-CT-Banden auf der Grundlage von vibronischen Eigenwerten und Eigenfunktionen berechnet.

S. F. Nelsen konnte zeigen, daß elektronenreiche Brückenmoleküle einen zusätzlichen Übergang zwischen Spacer und Radikalzentrum unter Oxidation des Spacers ermöglichen können^{32a}. Damit ist eine Veränderung der Geschwindigkeit des Elektronentransfers verbunden. Es soll der Einfluß der elektronischen Beschaffenheit eines Spacers untersucht werden. Dies kann durch Variation eines gleichbleibenden Spacergerüsts mit verschiedenen Donoren als Seitengruppen erreicht werden (Abbildung 1-7).



⁴¹ Es wurden bereits Temperatureffekte an Bis(hydrazin)-Radikalkationen von *S. F. Nelsen et al.* untersucht:

- a) *S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, K. E. Gentile, D. R. Powell, J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7108.
- b) *S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, J. Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 5373.
- c) *S. F. Nelsen, H. Q. Tran, J. Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 8139.

⁴² *S. B. Piepho, J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6319.

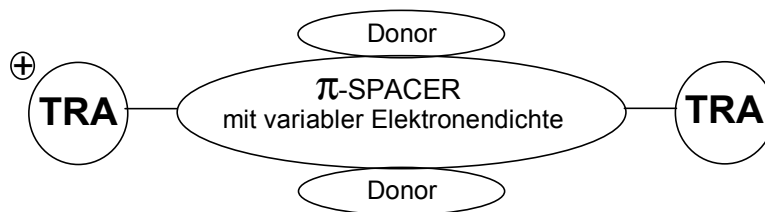


Abbildung 1-7: Durch Variation der Elektronendichte des Spacers kann ein zusätzlicher Übergang auftreten. Durch Ankondensieren eines Kronenethers an den Spacer eröffnet sich ein Zugang zu schaltbaren Spacern. Die energetische Lage des HOMOs könnte durch eingelagerte Kationen variiert werden.

Elektronentransfer in mehrdimensionalen Systemen

In symmetrischen mehrdimensionalen Elektronentransfer-Verbindungen stellt sich die Frage, ob entartete ET-Prozesse konzertiert ablaufen oder sich aus der Summe mehrerer separater Übergänge zusammensetzen.

ET-Verbindungen mit energetisch unterscheidbaren ET-Koordinaten erlauben eine gezielte ET-Anregung in einer gewünschten Vorzugsrichtung im Molekül. Weisen diese Verbindungen ein Dipolmoment auf, kann eine gerichtete Anordnung in einer Polymermatrix durch Polung im elektrischen Feld erreicht werden. Auf supramolekularer Ebene könnten durch diese anisotropen Leitfähigkeiten optisch schaltbare Systeme wie zum Beispiel Transistoren entworfen werden.

Wenn diese Verbindungen außerdem (NLO)-Eigenschaften aufweisen^{34a, 43}, eröffnen sich Anwendungsmöglichkeiten als multifunktionelle Farbstoffe in photorefraktiven Materialien⁴⁴. Einen einfachen Zugang zu mehrdimensionalen IV-CT-Systemen bieten metallkatalysierte Oligomerisierungs-Reaktionen (Abbildung 1-8).

⁴³ C. Lambert, G. Nöll, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 11, 2129.

⁴⁴ a) M. Gross, D. C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature* **2000**, 405, 661.

b) B. L. Volodin, B. Kippelen, K. Meerholz, B. Javidi, N. Peyghambarian, *Nature* **1996**, 383, 58.

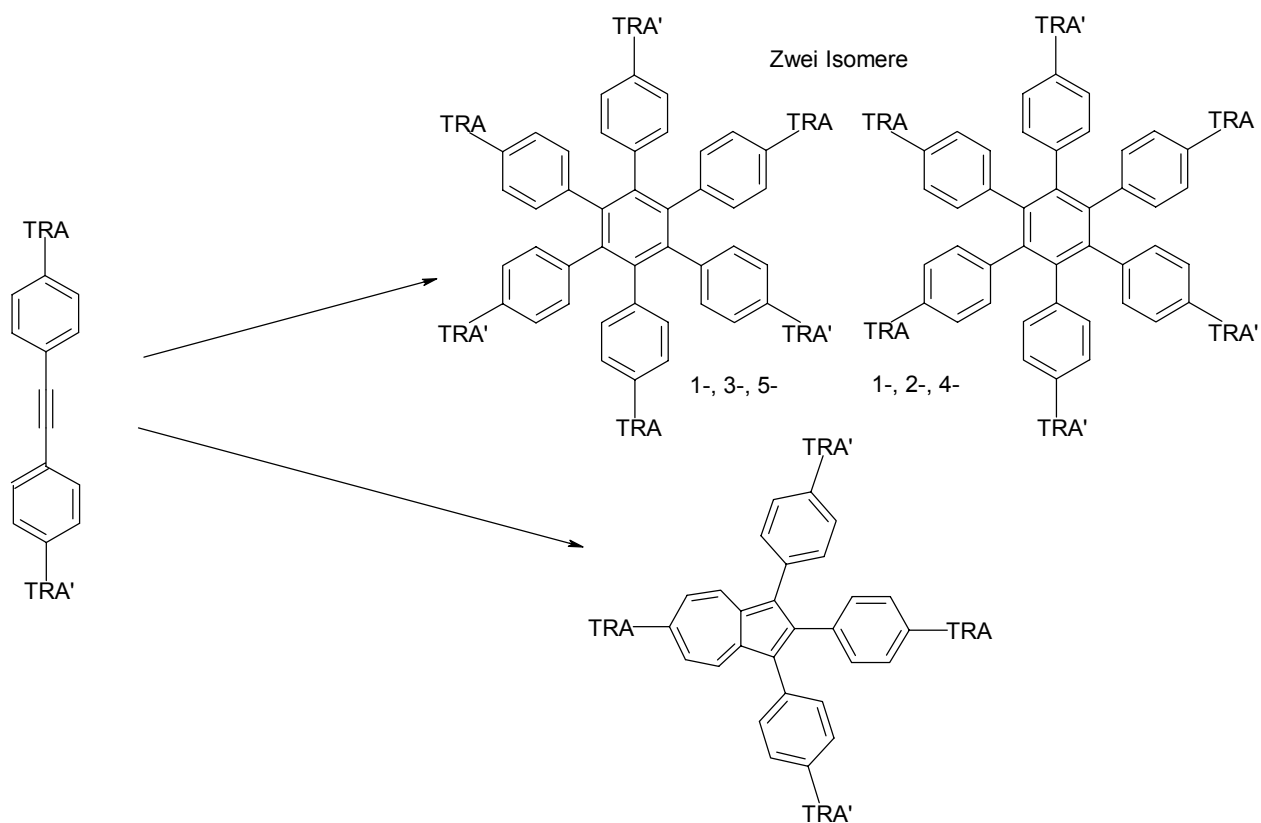


Abbildung 1-8: Mehrdimensionale IV-CT-Verbindungen durch metallkatalysierte Oligomerisierungsreaktionen.

Als weitere Systeme kommen pseudotetraedrische Tetraphenylmethanderivate und entsprechende Phosphoniumsalze mit S_4 -Symmetrie oder C_3 -symmetrische Truxenonderivate in Betracht (Abbildung 1-9).

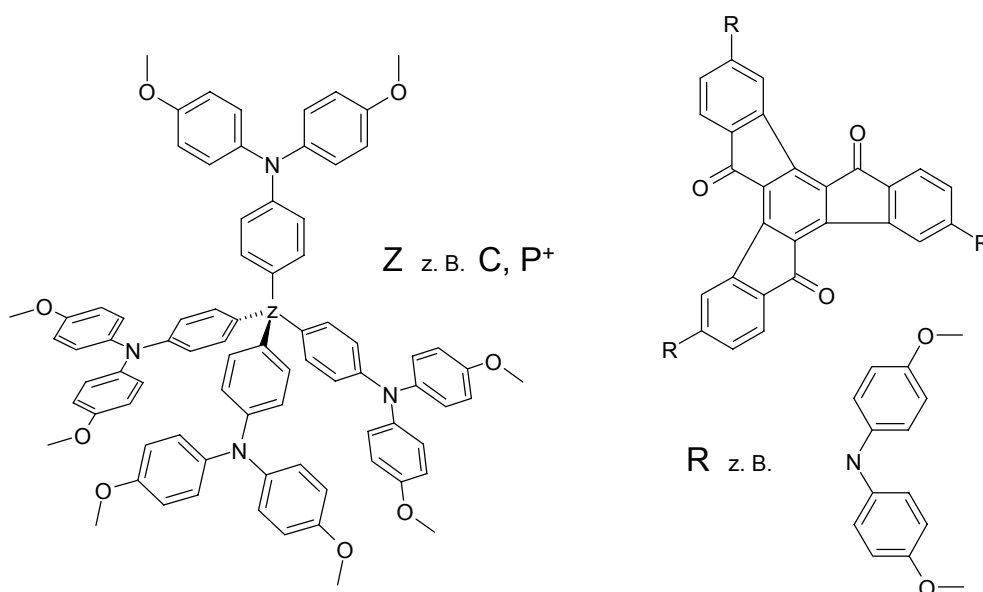


Abbildung 1-9: Pseudotetraedrische und C_3 -symmetrische IV-CT-Verbindungen.

Das Anknüpfen von Redoxzentren an kondensierte Aromaten, zum Beispiel an Tetracen könnte zu unterschiedlich langen ET-Achsen führen:

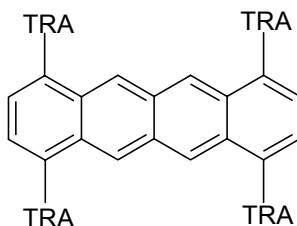


Abbildung 1-10: Das Anknüpfen von Redoxzentren an Tetracen führt zu unterschiedlichen ET-Achsen.

Polymere aus Triarylaminbausteinen

Triarylamine können als Lochleiter in optoelektronischen Bauelementen in eine Polymermatrix eingebettet oder an monomere Polymerbausteine angeknüpft werden^{35a, 36, 37, 45}. So können sie als dünne Filme aufgetragen werden. Einen Zugang zu konjugierten Polymeren oder zu Dendrimeren bieten Palladium-katalysierte Kupplungen⁴⁶. In dieser Arbeit soll hingegen ein anderes Konzept verfolgt werden:

Durch direkte elektrochemische Polymerisation von Triarylaminen an der Elektrode sollen neuartige Polymere zugänglich werden. Hierzu wird die Tatsache genutzt, daß in *para*-Position ungeschützte Triarylamininkationen dimerisieren^{45c, 47}. Die resultierenden Benzidine reagieren nicht weiter⁴⁸. Sie sollten durch Kopplung zwischen den Redoxzentren hinreichend stabil sein, so daß eine weitere Oligomerisierung nicht stattfindet. Es wird die Synthese von Verbindungen mit mehreren möglichst schwach gekoppelten Triarylamin-Redoxzentren angestrebt, die freie *para*-Positionen enthalten. Wenn die Wechselwirkung zwischen diesen Redoxzentren für eine Stabilisierung der Ladungen nicht ausreicht, ist eine Dimerisierung über die freien *para*-

⁴⁵ a) R. Wend, E. Steckhan, *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 2027.

b) H. Tanaka, H. Katsuura, S. Torii, *Electrochim. Acta* **1996**, 42, 2019.

c) E. S. Kolb, R. A. Gaudiana, P. G. Metha, *Macromolecules* **1996**, 29, 2359.

⁴⁶ a) F. E. Goodson, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7527.

b) J. Louie, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11695.

⁴⁷ a) M. Oyama, K. Nozaki, S. Okazaki, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1387.

b) R. F. Nelson, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3925.

⁴⁸ Jedoch können die entstandenen Benzidine unter besonderen Bedingungen weiter oligomerisieren:

A. Petr, C. Kvarnström, L. Dunsch, A. Ivaska, *Synth. Met.* **2000**, 108, 245.

Positionen möglich, die dann zu einer weitergehenden Polymerisation führen kann (Abbildung 1-11).

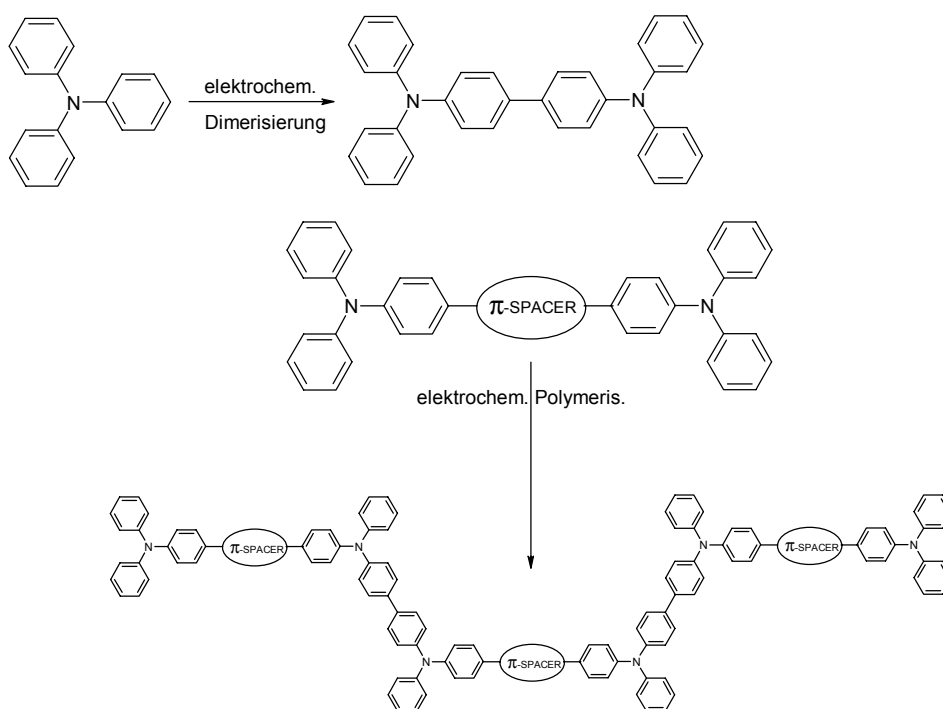


Abbildung 1-11: Synthese kettenartiger Moleküle durch elektrochemische Polymerisation von Monomeren mit geringer Kopplung.

Je nach Monomer können so kettenartige Strukturen oder aus entsprechenden mehrdimensionalen Bausteinen auch Netzwerke erzeugt werden. Eine Verringerung der Kopplung kann außer durch längere Spacer auch durch *meta*-Verknüpfung erreicht werden^{33, 49}.

⁴⁹ C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmäzlin, K. Meerholz, C. Brauchle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 577.

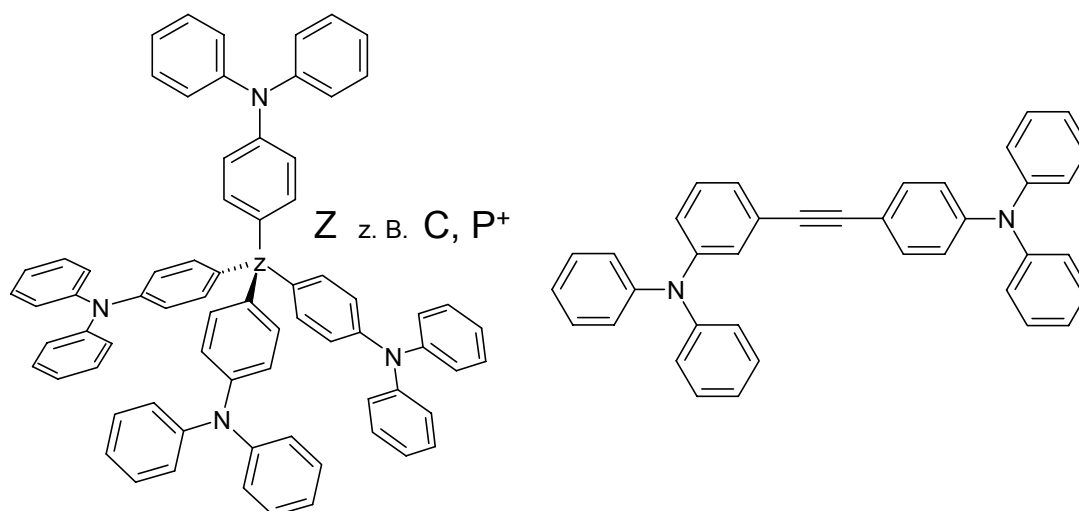


Abbildung 1-12: Mögliche mehrdimensionale bzw. *meta*-verknüpfte Monomerbausteine.

Die entstandenen Polymere können elektrochemisch oder eventuell auch chemisch oxidiert werden. In diesen dotierten Polymeren sollten ungepaarte Elektronen vorliegen. *Meta*-verknüpfte Redoxzentren haben die Eigenschaft, Triplett-Spinzustände zu begünstigen⁵⁰. Durch Fernkopplung könnte eine kollektive Wechselwirkung zwischen Triplett-Zentren im Festkörper erreicht werden. Daraus können bei einer parallelen Ausrichtung der Spinzustände ferromagnetische Eigenschaften resultieren⁵¹.

⁵⁰ a) T. Michinobu, M. Takahashi, E. Tsuchida, H. Nishide, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1969.

b) A. Ito, Y. Ono, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2000**, *112* 1114.

c) T. D. Selby, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7152.

d) T. D. Selby, S. C. Blackstock, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2053.

e) M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4492.

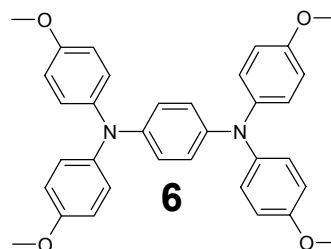
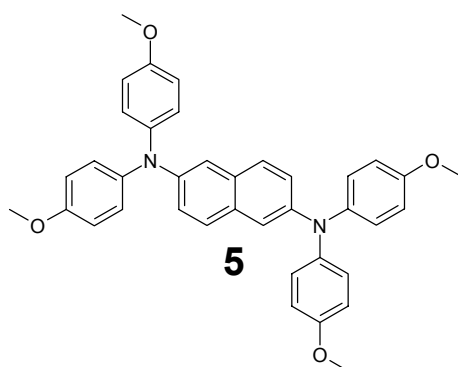
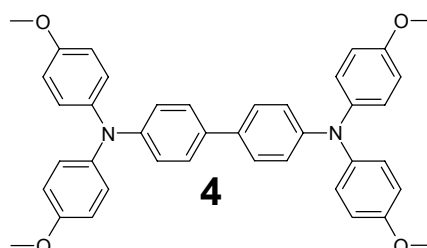
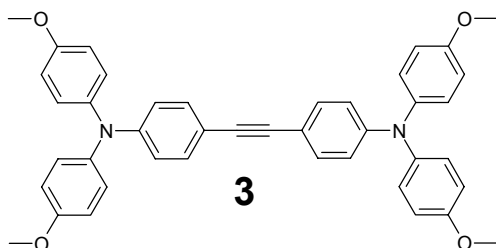
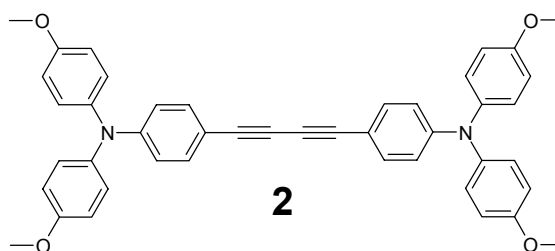
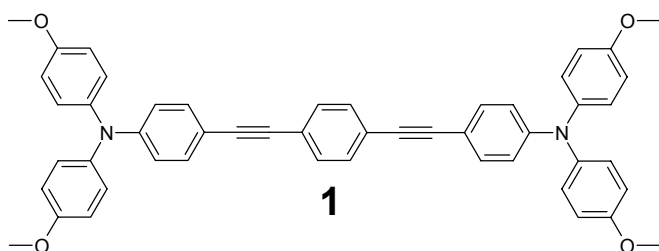
f) S. I. Hauck, K. V. Lakshmi, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2057.

⁵¹ A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871.

2 Übergang zwischen *Robin/Day*-Klasse II und III

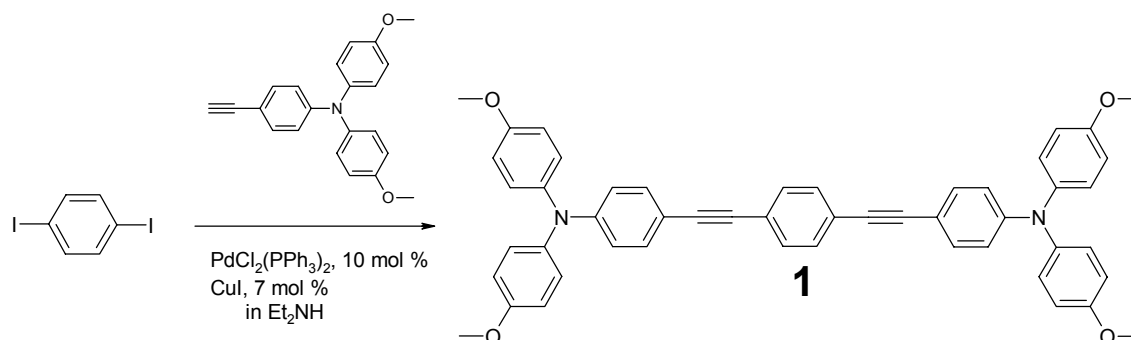
2.1 Einleitung

Es sollte die Veränderung der IV-CT-Bande von Molekülen beim Übergang zwischen *Robin/Day*-Klasse II und III untersucht werden. Hierfür wurden die Verbindungen **1** - **6** synthetisiert und spektroelektrochemisch analysiert. Der Aufbau dieser linearen Moleküle ist so gewählt, daß jeweils zwei Triarylamin-Redoxzentren über eine variable π -Brücke verbunden sind. Freie *para*-Positionen sind durch Methoxygruppen gegen elektrochemische Folgereaktionen geschützt. Die N-N-Abstände variieren von 19.3 Å bzw. von $n = 17$ Bindungen für **1** bis zu 5.6 Å und $n = 7$ für **6**. Ein geringerer Abstand zwischen den Redoxzentren als in **6** ist in dieser Reihe nicht möglich.



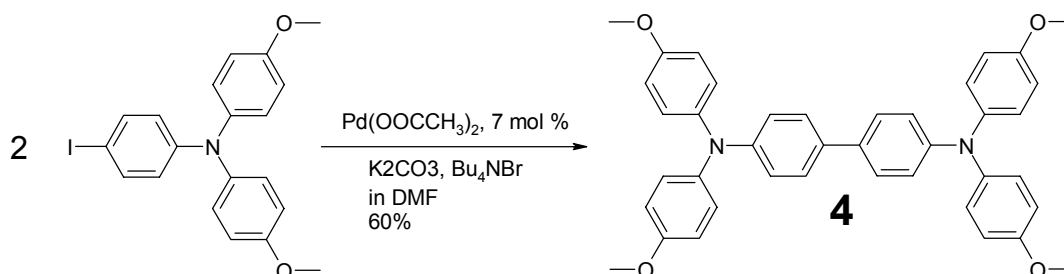
2.2 Synthese

Verbindung **1** wurde durch Hagihara-Kupplung von 1,4-Diiodbenzol mit *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethinylphenyl)amin in Diethylamin hergestellt.



Die Synthesen von **2** und **3** sowie die Synthesen der Bausteine *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethinylphenyl)amin und *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-iodphenyl)amin sind bereits in Lit^{34, 43} beschrieben und erfolgten analog.

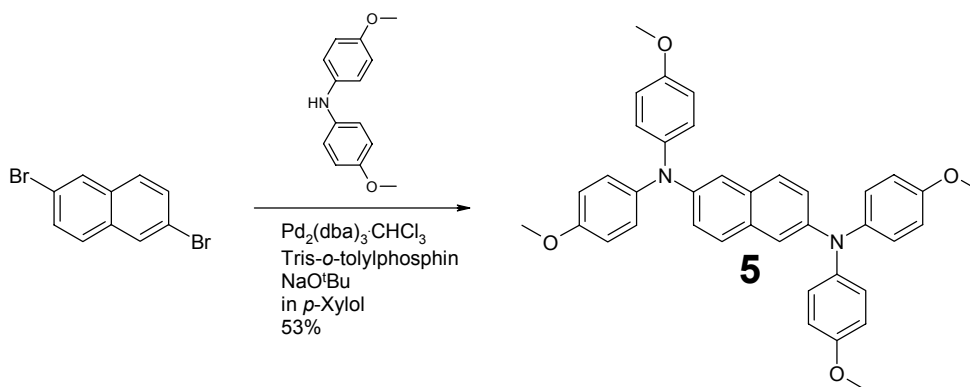
Das Benzidinderivat **4** wurde durch Dimerisierung von *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-iodphenyl)amin in DMF in 60 % Ausbeute erhalten⁵².



Das Naphthalinderivat **5** wurde durch Kupplung von 2,6-Dibromnaphthalin⁵³ mit *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)amin synthetisiert.

⁵² Via Ullmann-Kupplung synthetisiert in: M. Thelakkat, R. Fink, F. Haubner, H. W. Schmidt, *Macromol. Symp.* **1997**, 125, 157.

⁵³ K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Synthesis*, **1989**, 5, 356.



Das Phenylendiaminderivat **6** wurde analog zu **5** durch Kupplung von 1,4-Dibrombenzol mit *N,N*-Di-(4-methoxyphenyl)amin synthetisiert⁵⁴.

2.3 Elektrochemische Untersuchungen

2.3.1 Cyclovoltammetrie

Abbildung 2-1 zeigt die Cyclovoltammogramme von **1** – **6** in CH_2Cl_2 . Alle sechs Verbindungen zeigen zwei reversible Oxidationen. Die Halbstufenpotentiale gegen Fc/Fc^+ sind in Tabelle 2-1 für Messungen in CH_2Cl_2 und DMSO bei 0.1 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP) zusammengefaßt.

Tabelle 2-1: Halbstufenpotentiale⁵⁵ $E_{1/2}$ vs. Fc/Fc^+ und ΔE zwischen $E_{1/2}(1)$ und $E_{1/2}(2)$ für **1** – **6** in CH_2Cl_2 und DMSO, $\nu = 250 \text{ mV s}^{-1}$.

	$E_{1/2}(1)/\text{mV}$	$E_{1/2}(2)/\text{mV}$	$\Delta E^{55}/\text{mV}$	$E_{1/2}(1)/\text{mV}$	$E_{1/2}(2)/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
	in CH_2Cl_2			in DMSO		
1	275	335	60	-	-	-
2	285	385	100	335	415	80
3	205	355	150	305	420	115
4	85	305	220	190	330	140
5	-25	340	365	90	320	230
6	145	340	485	-30	310	340

⁵⁴ T. D. Selby, S. S. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12155.

⁵⁵ Die Differenz der Oxidationspotentiale ΔE wurde bei Werten kleiner 200 mV durch digitale Simulation der CVs erhalten.

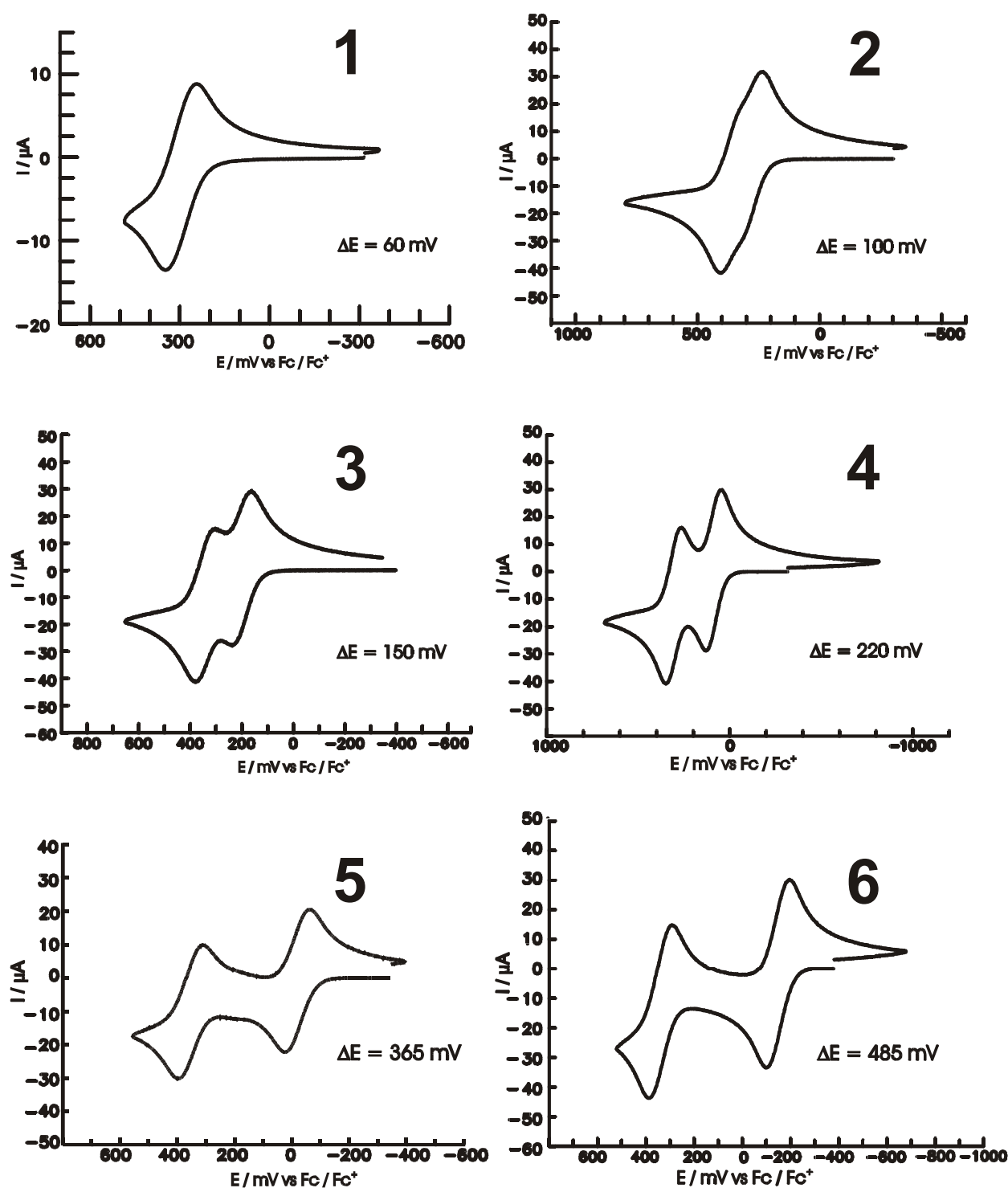


Abbildung 2-1: CVs der Verbindungen **1** - **6** in CH_2Cl_2 , $v = 250 \text{ mV s}^{-1}$; Leitsalz: TBAHFP.

Zwischen den Redoxzentren in Verbindung **1** mit $\Delta E = 60 \text{ mV}$ in CH_2Cl_2 ist immer noch eine merkliche Kopplung vorhanden, da der statistische Wert für ΔE ohne Kopplung bei 35.5 mV

liegt. Je geringer der Abstand der Redoxzentren wird, desto größer ist die Wechselwirkung⁵⁶. So beträgt ΔE in CH_2Cl_2 für Verbindung **6** 485 mV. Während das Halbstufenpotential der ersten Oxidation für **1** – **6** zu immer geringeren Werten verschoben wird, erfolgt die zweite Oxidation nahezu konstant bei etwa 340 mV gegen Fc/Fc^+ . Ein entsprechendes Verhalten wurde von *Rak* und *Miller*²¹ für die Reduktionspotentiale einer Reihe von Dichinon- und Diimidverbindungen beobachtet. Dagegen verhalten sich einige Bis(ferrocenyl)polymethinkationen konträr: Hier variiert das Potential der zweiten Oxidation, während das Potential der ersten Oxidation konstant bleibt^{25a}. Die CVs in DMSO unterscheiden sich von denen in CH_2Cl_2 durch etwas geringere Differenzen ΔE zwischen den Oxidationspotentialen. Dies kann jedoch darauf zurückgeführt werden, daß die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren in DMSO aufgrund der höheren Solvenspolarität etwas geringer ist.

2.3.2 Spektroelektrochemie

Abbildung 2-2 zeigt die spektroelektrochemischen Messungen von **1** – **6** in CH_2Cl_2 bei 0.1 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP). Alle Verbindungen zeigen im Monoradikalkation eine intensive IV-CT-Bande im Bereich zwischen 5000 und 12000 cm^{-1} . Diese Bande geht bei zweifacher Oxidation wieder vollständig zurück. In den Spektren von **1** – **3** wächst bereits im Monoradikalkation eine intensive Bande bei etwa 13000 cm^{-1} heraus, die charakteristisch für eine π - π^* -Anregung in lokalisierten Triphenylaminradikalkationen ist⁵⁷. Diese Bande nimmt bei zweifacher Oxidation an Intensität zu. Für **4** – **6** kann eine entsprechende Radikalbande erst im Dikation beobachtet werden. Allerdings ist im Monokation dieser Verbindungen eine intensitätsschwache Bande zwischen 15000 und 17000 cm^{-1} vorhanden. Hierbei könnte es sich um eine entsprechende zu höheren Energien verschobene Radikalbande handeln.

⁵⁶ Dies gilt nur bei gleichen Redoxzentren bzw. unter der Voraussetzung, daß die Reorganisationsenergien zwischen Neutralverbindung und Monokation einerseits und zwischen Mono- und Dikation andererseits voneinander unabhängig sind.

⁵⁷ a) F. A. Neugebauer, S. Bamberger, W. R. Groh, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2406.

b) W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 577.

c) S. Dapperheld, E. Steckhan, K.-H. Grosse Brinkhaus, T. Esch, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2557.

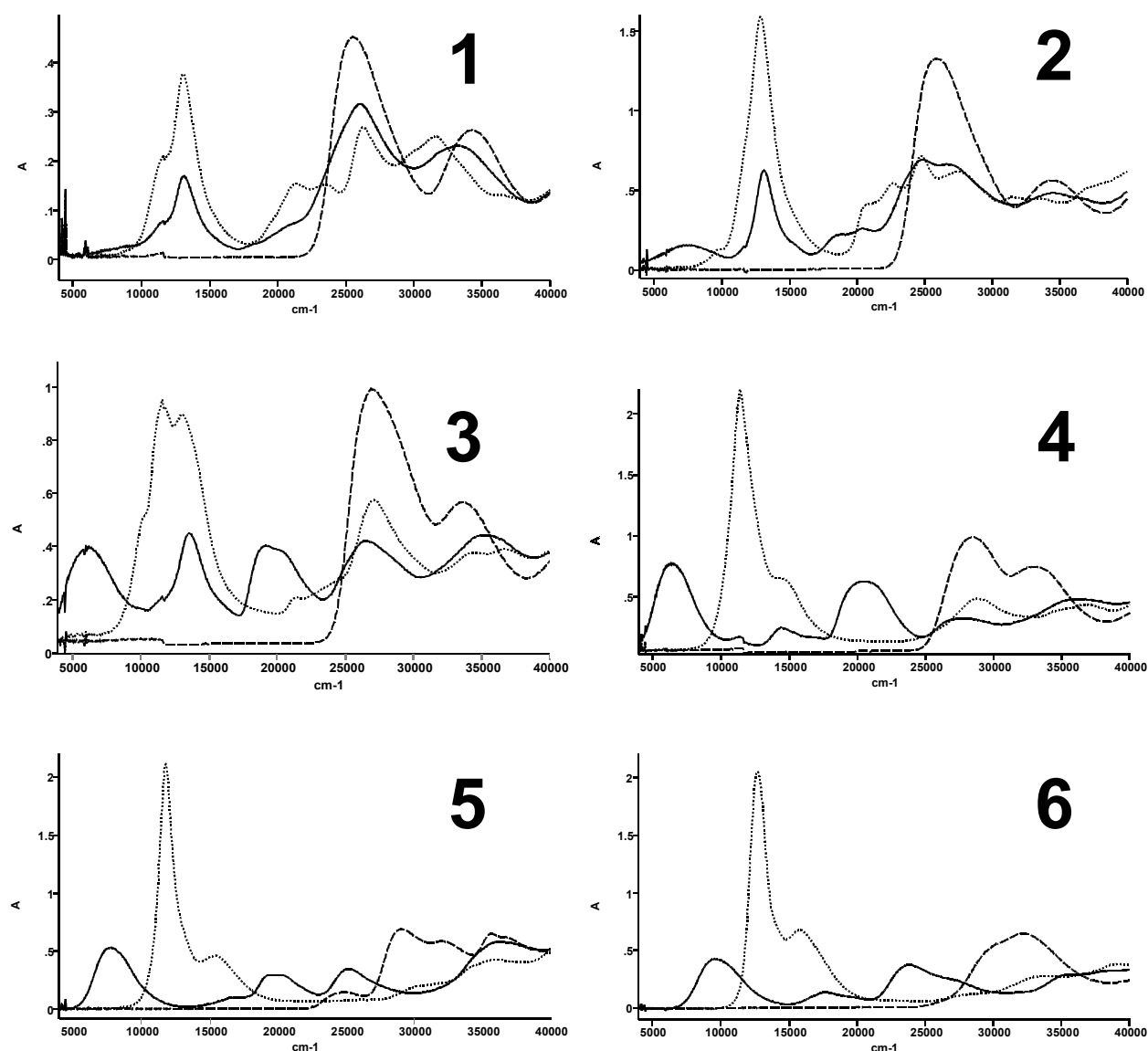


Abbildung 2-2: Spektroelektrochemie von **1** – **6** in CH_2Cl_2 , Leitsalz: TBAHFP. UV/Vis/NIR-Spektren im Neutralzustand (gestrichelt), der Radikalkationen (durchgezogen) und der Dikationen (gepunktet). Die scharfen Signale unter 6000 cm^{-1} wurden durch Lösungsmittelabsorption verursacht, bei etwa 12000 cm^{-1} ist teilweise ein Sprung im Spektrum durch den Detektorwechsel des Spektrometers bemerkbar.

Von besonderem Interesse ist die IV-CT-Bande in $\mathbf{1}^+ - \mathbf{6}^+$. Wenn man nach der *Marcus/Hush*-Theorie parabelförmige diabatische Hyperflächen für die entarteten Grundzustände einer Verbindung der *Robin/Day* Klasse II annimmt, resultiert daraus eine gaußförmige IV-CT-Bande. Abbildung 2-3 zeigt eine Gauß-Simulation⁵⁸ der IV-CT-Bande für $\mathbf{1}^+ - \mathbf{6}^+$. Während die Gauß-funktion für $\mathbf{1}^+$ und $\mathbf{2}^+$ mit der gemessenen Bandenform gut übereinstimmt, weicht bei $\mathbf{3}^+ - \mathbf{6}^+$ die

⁵⁸ Es wurde eine Gaußkurve zur Simulation der IV-CT-Bande verwendet und zwei weitere für die niederenergetische Seite der teilweise überlappenden Radikalbande.

niederenergetische Hälfte der experimentell bestimmten Bande immer stärker von der Gaußfunktion ab.

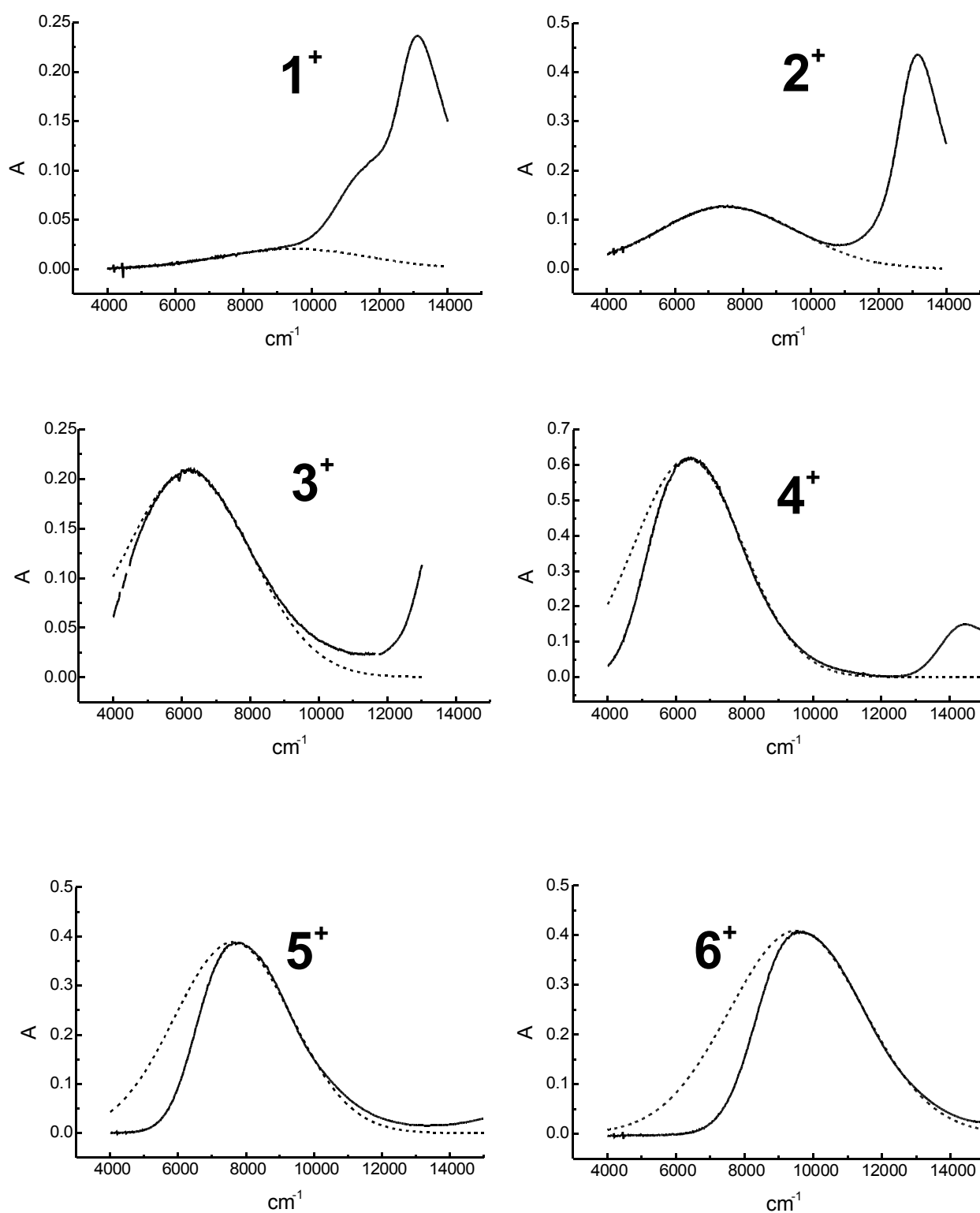


Abbildung 2-3: Die IV-CT-Banden von $1^+ - 6^+$ aus Abb. 2-1 (durchgezogen) wurden mit gaußförmigen Kurven (gestrichelt) so simuliert, daß sie möglichst mit der höherenergetischen Hälfte der Bande übereinstimmen.

Dieser steile Abfall kann durch ein immer stärker werdendes Kopplungsmatrixelement V erklärt werden. Die Energiebarriere ΔG^* zwischen den beiden Minima der adiabatischen Hyperfläche des Grundzustandes wird immer geringer, bis sie am Übergang zur Klasse III ganz verschwindet. Die Schwingungsniveaus des Grundzustandes liegen dicht beieinander und sind bereits bei Raumtemperatur nach einer Boltzmannverteilung besetzt. Hieraus ergibt sich das normalerweise gaußförmige Absorptionsspektrum. Wenn jedoch ΔG^* sehr klein wird, sind viele höhere Schwingungsniveaus besetzt, die für einen optischen Übergang mindestens die Energie $2V$ benötigen, um die adiabatische Hyperfläche des angeregten Zustandes zu erreichen. Daraus resultiert der steile Abfall der IV-CT-Bande, sobald die Anregungsenergie kleiner als $2V$ wird. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 2-4 dargestellt. Da sich eine Absorptionsbande aus der Überlagerung vieler Einzelbanden der entsprechenden Schwingungsniveaus zusammensetzt, erfolgt der steile Abfall der IV-CT-Bande nicht so scharf wie in Abbildung 2-4 gezeigt, sondern kontinuierlich. Bei reinen Klasse III-Verbindungen beträgt das Maximum der Absorptionsbande $\tilde{\nu}_{opt}$ den Wert $2V$, entspricht aber nicht mehr der Reorganisationsenergie λ .

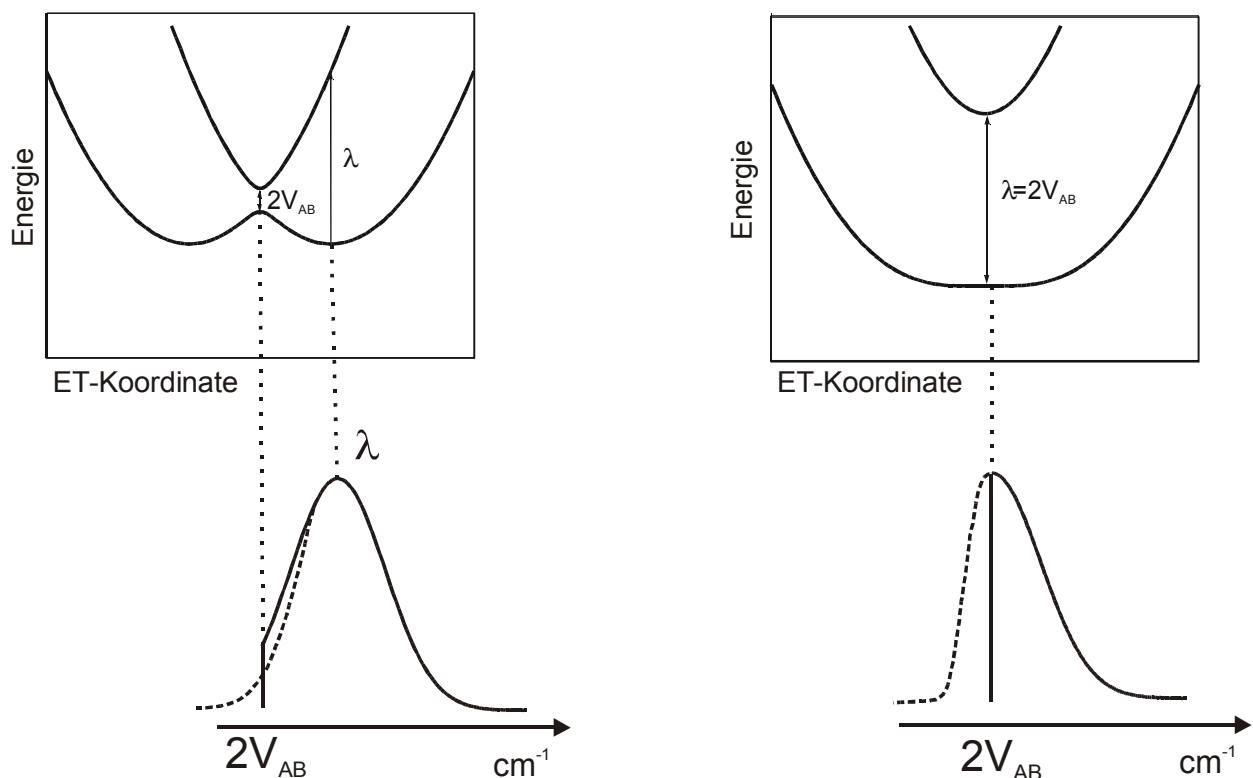


Abbildung 2-4: Energiediagramm der adiabatischen Hyperflächen und das daraus resultierende Absorptionsspektrum für eine Verbindung der *Robin/Day*-Klasse II (links) und für den Grenzfall zwischen Klasse II und III (rechts).

Eine andere Ursache für das Auftreten von unsymmetrischen IV-CT-Banden könnte darin liegen, daß die Beschreibung der diabatischen Energiehyperflächen mit quadratischen Potentialen eine zu grobe Näherung ist. Leicht abgewandelte Funktionen könnten die tatsächlichen energetischen Zustände besser beschreiben. Bei geeigneter Wahl dieser Funktionen werden berechnete IV-CT-Banden unsymmetrisch und auch die Halbwertsbreite dieser Banden läßt sich variieren, wodurch die häufig beobachtete Verbreiterung gegenüber der theoretisch zu erwartenden Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}$ (HTL) erklärt werden könnte. Ein Nachteil derartig berechneter Absorptionsbanden ist allerdings, daß das Bandenmaximum nicht mehr der Reorganisationsenergie λ entspricht.

Weitere Daten der Bandenanalyse für 1^+ - 6^+ sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst. Die höherenergetische Hälfte der IV-CT-Bande von 1^+ ist von der Radikalbande überlagert, deshalb konnte sie nur unter Verwendung der simulierten Bande ausgewertet werden. Die Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{opt}$ werden aus den simulierten Banden entnommen. Der Extinktionskoeffizient wird aus dem Spektrum der höchsten Absorptionsbande unter Berücksichtigung der Komproportionierungskonstante berechnet. Die Konzentration an Monokation berechnet sich aus Gleichung 12:

$$c_{Kation} = c_0 * \frac{\sqrt{K}}{2 + \sqrt{K}} \quad \text{Gl. 12}$$

c_0 Ausgangskonzentration vor der Oxidation

Die Komproportionierungskonstante K ergibt sich aus Gleichung 13:

$$K = e^{\frac{F}{RT} \Delta E} \quad \text{Gl. 13}$$

ΔE Differenz der Halbstufenpotentiale zwischen erster und zweiter Oxidation.

Die Extinktionskoeffizienten variieren von $4570 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für 1^+ bis zu $22680 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für 6^+ und sind somit deutlich größer als die der meisten anorganischen Intervalenzenverbindungen, die in einem Bereich unter $1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegen. Die Halbwertsbreiten am „High-Temperature“-Limit $\tilde{\nu}_{1/2}$ (HTL) wurden mit Gleichung 8 aus den Absorptionsmaxima berechnet. Die gemessene Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}$ (obs) der symmetrischen IV-CT-Bande von 2^+ ist noch deutlich größer als

$\tilde{\nu}_{1/2}$ (HTL), wodurch 2^+ als reine Klasse II-Verbindung bezeichnet werden kann. Für 3^+ ist $\tilde{\nu}_{1/2}$ (obs) immer noch etwas größer als $\tilde{\nu}_{1/2}$ (HTL), während für $4^+ - 6^+$ $\tilde{\nu}_{1/2}$ (obs) immer stärker darunter liegt. Betrachtet man dagegen die Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}$ (high), die sich aus dem zweifachen Wert der Halbwertsbreite der höherenergetischen Bandenhälfte ergibt, so ist diese für $1^+ - 3^+$ ein wenig größer als $\tilde{\nu}_{1/2}$ (HTL) und für $4^+ - 6^+$ etwa gleich groß. Die Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}$ (low), die sich entsprechend aus dem zweifachen Wert der Halbwertsbreite der nieder-energetischen Bandenhälfte ergibt, weicht für $3^+ - 6^+$ immer drastischer von $\tilde{\nu}_{1/2}$ (HTL) ab. Der Quotient $\tilde{\nu}_{1/2}$ (high)/ $\tilde{\nu}_{1/2}$ (low) variiert für $1^+ - 6^+$ von 1.00 bis 1.76 und kann als Maß für die zunehmende Asymmetrie der IV-CT-Bande herangezogen werden.

Tabelle 2-2: Bandenmaxima, Extinktionskoeffizienten und verschiedene Halbwertsbreiten aus der Analyse der IV-CT-Banden von $1^+ - 6^+$ in CH_2Cl_2 mit 0.1 molarer Leitsalzkonzentration bei 298 K.

	$\tilde{\nu}_{opt}^a$ cm ⁻¹	ϵ^b /(M ⁻¹ cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}_{1/2}$ (HTL) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}$ (high) ^c /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}$ (obs) ^d /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}$ (low) ^c /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}$ (high/ $\tilde{\nu}_{1/2}$ (low)	$\tilde{\nu}_{1/2}$ (high/ $\tilde{\nu}_{1/2}$ (HTL)
1^+	9490	4570	4670	5120	5120	5120	1.00	1.10
2^+	7550	8050	4160	4880	4880	4880	1.00	1.17
3^+	6190	21850	3770	4320	3960	3600	1.20	1.15
4^+	6360	28040	3820	3750	3170	2590	1.45	0.98
5^+	7620	30110	4190	4060	3210	2350	1.73	0.97
6^+	9530	22680	4680	4640	3640	2630	1.76	0.99

a) $\pm 150 \text{ cm}^{-1}$ b) $\pm 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ c) $\pm 300 \text{ cm}^{-1}$ d) $\pm 400 \text{ cm}^{-1}$

2.4 Elektronische Kopplung

Das Kopplungsmatrixelement V wird für $1^+ - 6^+$ nach Gleichung 2 mit den Absorptionsmaxima aus Tabelle 2-2 berechnet. Als Abstand r zwischen den Redoxzentren wird der von *C. Lambert* AM1-berechnete N-N-Abstand der Arylaminogruppen verwendet. Da die Ladung in den Triarylamin-Redoxzentren relativ gleichmäßig um das zentrale Stickstoffatom verteilt sein sollte, erscheint dieser Abstand als realistisch. μ_{eg} wird mit Gleichung 3 berechnet. Die Fläche der IV-CT-Bande erhält man, indem die niederenergetische Seite der Radikalbande wie bereits zuvor mit zwei Funktionen und die IV-CT-Bande mit drei Gaußfunktionen simuliert wird, deren Fläche man dann addiert. V , r und μ_{eg} sind in Tabelle 2-3 aufgeführt. Die Kopplungsmatrixelemente V

variieren von 500 cm^{-1} für $\mathbf{1}^+$ bis zu 3240 cm^{-1} für $\mathbf{6}^+$. Da für Verbindung $\mathbf{6}^+$ die Größe der Kopplung $2V$ mit 6480 cm^{-1} immer noch kleiner als $\lambda = \tilde{\nu}_{opt}$ mit 9530 cm^{-1} ist, kann $\mathbf{6}^+$ im Gegensatz zu Wursters Blau noch der Klasse II zugeordnet werden. Allerdings ist die Kopplung in $\mathbf{1}^+ - \mathbf{6}^+$ viel größer als in anorganischen Intervaleanzverbindungen^{5, 15a} und $\mathbf{6}^+$ ist dem Grenzfall zwischen Klasse II und III sehr nahe. Eine noch stärkere Kopplung bzw. ein geringerer Abstand zwischen den Redoxzentren als in $\mathbf{6}$ kann mit Triarylamin-Redoxzentren nicht erreicht werden. Als Abstand wird die Anzahl der Bindungen $n - 1$ angesetzt, da für eine Wechselwirkung mindestens eine Bindung notwendig ist.

Tabelle 2-3: Daten aus der Analyse der IV-CT-Bande für $\mathbf{1}^+ - \mathbf{6}^+$ in CH_2Cl_2 mit 0.1 molarer Leitsalzkonzentration bei 298 K.

	$r/\text{\AA}$	$n - 1$	μ_{eg}/D	V/cm^{-1}	$\Delta G^*/\text{cm}^{-1}$	k_{th}/s^{-1}
$\mathbf{1}^+$	19.30	16	$4.89 \pm 0.3\text{ D}$	$500 \pm 30\text{ cm}^{-1}$	1900	9.3×10^8
$\mathbf{2}^+$	15.02	12	$6.39 \pm 0.4\text{ D}$	$710 \pm 40\text{ cm}^{-1}$	1280	1.9×10^{10}
$\mathbf{3}^+$	12.48	10	$11.60 \pm 0.6\text{ D}$	$1200 \pm 60\text{ cm}^{-1}$	580	5.5×10^{11}
$\mathbf{4}^+$	9.93	8	$11.60 \pm 0.7\text{ D}$	$1550 \pm 100\text{ cm}^{-1}$	420	1.2×10^{12}
$\mathbf{5}^+$	7.86	6	$11.10 \pm 0.7\text{ D}$	$2240 \pm 140\text{ cm}^{-1}$	320	1.9×10^{12}
$\mathbf{6}^+$	5.62	4	$9.17 \pm 0.5\text{ D}$	$3240 \pm 180\text{ cm}^{-1}$	240	2.8×10^{12}

Wenn der Elektronentransfer durch einen Superaustauschmechanismus beschrieben werden kann, sollte die elektronische Kopplung V nach Gleichung 14 exponentiell mit dem Abstand der Redoxzentren abnehmen⁵⁹.

$$V = V_0 e^{(-\beta(n-1)/2)} \quad \text{Gl. 14}$$

Wie Abbildung 2-5 zeigt, ist dieser Zusammenhang für $\mathbf{1}^+ - \mathbf{6}^+$ erfüllt. Der Korrelationskoeffizient R beträgt 0.985, man erhält einen Wert von 0.32 für β und 5825 cm^{-1} für V_0 . Ähnliche β -Werte sind für Olefin-verbrückte Ruthenium- und Dialkylaminoverbindungen berechnet worden^{32d}. Diese lineare Korrelation unterstützt die Interpretation, daß $\mathbf{6}^+$ noch in die *Robin/Day*-Klasse II eingeteilt werden kann, da V andernfalls $\lambda/2 = 4765\text{ cm}^{-1}$ entsprechen

⁵⁹ R. Kossloff, M. A. Ratner, *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 45.

würde. Der entsprechende Wert von $\ln(V) = 8.67$ für 6^+ wäre in Abbildung 2-5 deutlich zu hoch.

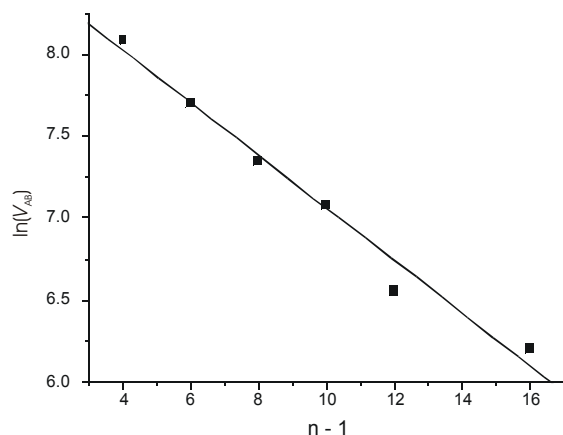


Abbildung 2-5: Auftragung $\ln(V_{AB})$ gegen den Abstandsparameter $n - 1$

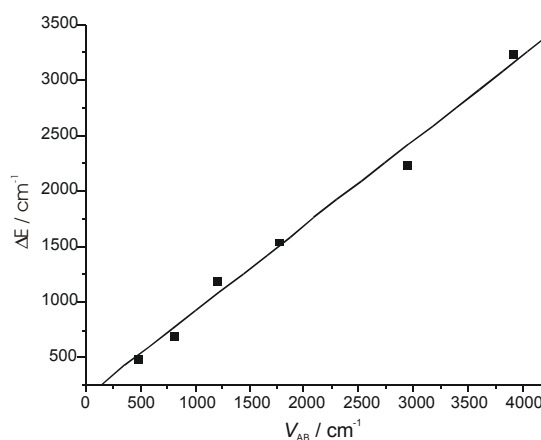


Abbildung 2-6: Auftragung der Potentialdifferenz ΔE (Tab. 2-1) gegen V_{AB}

Aus Abbildung 2-6 geht hervor, daß außerdem ein linearer Zusammenhang zwischen ΔE und V besteht, was eher ungewöhnlich ist und über einen so großen Bereich wie in **1 - 6** noch nicht beobachtet wurde. Daß diese Linearität dennoch besteht, läßt darauf schließen, daß die Reorganisationsenergien zwischen Neutralverbindung und Monokation einerseits und zwischen Mono- und Dikation andererseits voneinander unabhängig sind. Eine Beeinflussung würde sich zum Beispiel ergeben, wenn eine größere strukturelle Veränderung im Monokation die zweite Oxidation begünstigt oder erschwert. Bemerkenswert ist auch, daß für einen ΔE -Wert von 35.6 mV, den man bei isolierten Redoxzentren ohne gegenseitige Wechselwirkung erhalten sollte, V immer noch $340 \pm 55 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Diese Abweichung könnte ihre Ursache in Ionenpaareffekten haben. Ionenpaareffekte könnten auch den Proportionalitätsfaktor beeinflussen, da die Steigung der Geraden in Abbildung 2-6 mit 1.23 relativ gering ist. Erwarten würde man eine Steigung von 2.0, weil ΔE unter Vernachlässigung von Elektron-Elektron-Wechselwirkung dem $\epsilon(\text{HOMO}) - \epsilon(\text{HOMO}-1)$ Abstand von $2V$ entsprechen sollte. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Kopplungsmatrixelemente V mit AM1-berechneten Kopplungsenergien V_{calc} zeigt gute Übereinstimmung⁶⁰. Für 4^+ ist die berechnete Kopplung etwas zu niedrig, was dadurch bedingt sein könnte, daß für die Berechnungen ein zu großer Winkel zwischen den Phenylengruppen des Biphenylspacers angenommen wurde. Unter

⁶⁰ Diese Berechnungen wurden unter Verwendung der Geometrie der Neutralverbindungen durchgeführt, V_{calc} entspricht dem halben $\epsilon(\text{HOMO}) - \epsilon(\text{HOMO}-1)$ Abstand.

Annahme einer planaren Geometrie ergibt sich ein Wert von $V_{\text{calc}} = 1575 \text{ cm}^{-1}$. Diese und auch alle weiteren quantenchemischen Berechnungen wurden von *C. Lambert* durchgeführt, die resultierenden Werte sind in Tabelle 2-4 angegeben.

In einer Klasse II-Verbindung mit einer lokalisierten Ladung sollte ein großes Dipolmoment vorhanden sein. Wie erwartet liegen AM1-UHF berechnete Dipolmomente für 1^+ - 5^+ in einem Bereich zwischen 41.0 und 13.3 D. Dagegen erhält man für Verbindung 6^+ kein Dipolmoment, was auf eine delokalisierte Ladungsverteilung schließen läßt und somit der bisher getroffenen Einordnung von 6^+ als Klasse II-Verbindung widerspricht. Dieser Widerspruch läßt sich dadurch erklären, daß sich die quantenmechanischen Berechnungen nur auf die Gasphase beziehen und daß erst das Solvens eine Lokalisierung der Ladung in 6^+ bedingt. Andererseits könnte es sich auch einfach um ein Artefakt der angewandten AM1-UHF-Methode handeln.

Tabelle 2-4: Experimentelle und berechnete Reorganisationsenergien, berechnete Kopplungselemente und Dipolmomente für 1^+ – 6^+ .

	$\tilde{\nu}_{\text{opt}} = \lambda / \text{cm}^{-1}$ in CH_2Cl_2	$\tilde{\nu}_{\text{opt}} = \lambda / \text{cm}^{-1}$ in DMSO	$\Delta\tilde{\nu} \text{ max}$ / cm^{-1}	$\lambda_{\text{V,exp}}$ / cm^{-1}	$\lambda_{\text{s}}^{\text{a}}$ / cm^{-1}	$\lambda_{\text{V,calc}}$ / cm^{-1}	$V_{\text{calc}}^{\text{b}}$ / cm^{-1}	$\mu_{\text{g,calc}}$ /D
1^+	9490				(6457) ^c	3033	564	41.0
2^+	7550	9300	1750	2900	4650	2808	944	30.1
3^+	6190	7740	1550	2100	4090	1575	1270	24.4
4^+	6360	7540	1180	3200	3160	2153	1258	19.1
5^+	7620	8210	590	6100	1520	3637	2038	13.3
6^+	9530	10130	600	7900	1630	5139	2429(4747) ^d	0.0

^a Berechnet als $\lambda_{\text{s}} = \lambda - \lambda_{\text{V, exp}}$. ^b Berechnet als $[\epsilon(\text{HOMO}) - \epsilon(\text{HOMO}-1)]/2$ mit den Geometrien der Neutralverbindungen. ^c Berechnet als $\lambda_{\text{s}} = \lambda - \lambda_{\text{V, calc}}$. ^d Unter Verwendung der UHF-optimierten Geometrie des Radikalkations berechnet.

2.5 Reorganisationsenergie

Die Aufteilung der Reorganisationsenergie in einen inneren und einen äußeren Anteil wurde für 3^+ durch eine Auftragung der IV-CT-Bandenmaxima gegen die Dimroth-Reichardt-Parameter für verschiedene Solventien bestimmt³⁴. Durch Extrapolation dieser Werte bis zur Gasphase erhält man die innere Reorganisationsenergie λ_{v} mit einem Wert von 1600 cm^{-1} . Wenn man nur die

Werte für Methylenchlorid mit Leitsalz⁶¹ und DMSO verwendet, erhält man $\lambda_v = 2100 \text{ cm}^{-1}$, was bei dieser groben Näherung immer noch akzeptabel erscheint. Deshalb werden die inneren Reorganisationsenergien für $2^+ - 6^+$ mit den Daten für Methylenchlorid und DMSO aus den spektroelektrochemischen Messungen extrapoliert. Die dadurch erhaltenen inneren Reorganisationsenergien $\lambda_{v, \text{exp}}$ stimmen für 2^+ und 3^+ mit AM1-berechneten Werten $\lambda_{v, \text{calc}}$ im Rahmen der Fehlergrenze überein. Diese Werte werden nach Gleichung 15 erhalten, wobei die Summe der Enthalpieänderung eingeht, die auftritt, wenn einerseits das Radikalkation c^+ in der Geometrie der Neutralverbindung (als n^+) und andererseits die Neutralverbindung n^0 in der Geometrie des Radikalkations (als c^0) berechnet wird⁶².

$$\lambda_{v, \text{calc}} = c^0 - c^+ + n^+ - n^0 \quad \text{Gl. 15}$$

Für $4^+ - 6^+$ weichen die berechneten Werte immer stärker von den experimentell bestimmten ab, da Gleichung 15 nur für schwache Kopplungen eine gute Näherung ist. Da das Kation 1^+ , das die schwächste Kopplung besitzt, nicht in DMSO vermessen wurde⁶³, wird für 1^+ die berechnete innere Reorganisationsenergie für weitere Auswertungen herangezogen. Die experimentellen und die berechneten inneren Reorganisationsenergien sowie die äußere (Solvens-) Reorganisationsenergie $\lambda_s = \lambda - \lambda_{v, \text{exp}}$ sind in Tabelle 2-4 aufgeführt. Während $\lambda_{v, \text{exp}}$ für $1^+ - 3^+$ etwa ein Drittel der gesamten Reorganisationsenergie ausmacht, steigt dieser Anteil auf 80 % für 6^+ . Auch dies unterstützt die Auffassung, daß 6^+ noch ein lokalisiertes Klasse II System ist, denn bei einer idealen Klasse III-Verbindung sollte nahezu die gesamte Reorganisationsenergie aus innerer Reorganisationsenergie bestehen. Die gesamte Reorganisationsenergie λ hat ein Minimum bei 3^+ und 4^+ , während sie bei stärkerer und auch bei schwächerer Kopplung wieder ansteigt. Die innere- und die äußere Reorganisationsenergie verhalten sich für $1^+ - 6^+$ gegensätzlich. λ_s wird (in Übereinstimmung mit Gleichung 11) mit abnehmendem Abstand geringer. Andererseits steigt λ_v für $3^+ - 6^+$ stark an, was mit der einhergehenden starken Zunahme der Kopplung erklärt werden könnte, obwohl die Reorganisationsenergie bei Verwendung

⁶¹ Für $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAHFP}$ wurde ein E_T^N -Wert von 0.323 verwendet, der mit $\lambda = 6190 \text{ cm}^{-1}$ (Verbindung **3** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAHFP}$) aus der Auftragung von λ gegen E_T^N in Ref.: 34 für **3** in sechs Solventien abgelesen wurde.

⁶² S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 677.

⁶³ Verbindung **1** wurde nur in Methylenchlorid vermessen, da in DMSO ein hypsochromer Shift der IV-CT-Bande zu erwarten ist, was zu einer stärkeren Überlagerung mit der Radikalbande führen würde.

parabelförmiger diabatischer Energiehyperflächen von der Kopplung unabhängig sein sollte⁶⁴. Die unterschiedlichen Reorganisationsenergien sind in Abhängigkeit von den Bindungslängen für 1^+ - 6^+ in Abbildung 2-7 dargestellt.

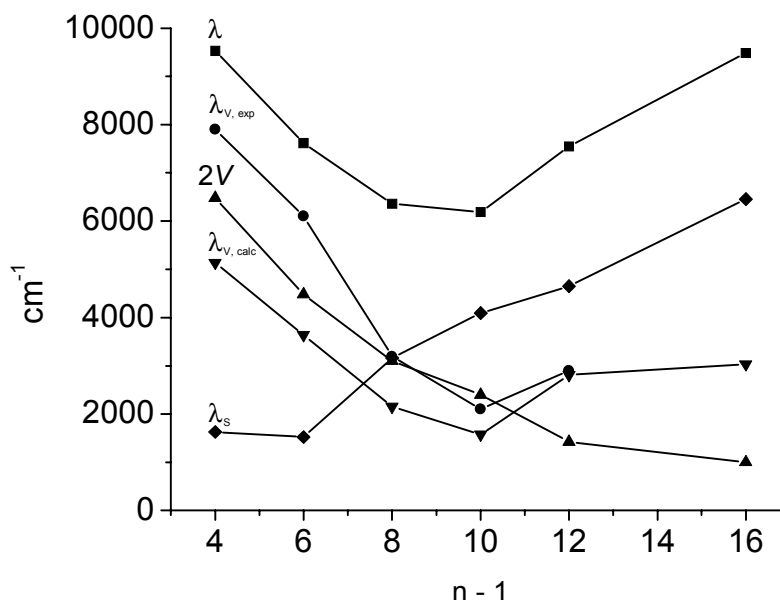


Abbildung 2-7: Korrelation der verschiedenen Reorganisationsenergien gegen die Anzahl der Bindungen $n - 1$ für 1^+ - 6^+ .

2.6 Geschwindigkeit des thermischen Elektronentransfers

Die elektronische Kopplung ist in 1^+ - 6^+ so groß, daß der thermische Elektronentransfer ausschließlich entlang der unteren adiabatischen Energiehyperfläche abläuft. Die Aktivierungsenergie ΔG^* und die Geschwindigkeitskonstante k_{th} werden mit Gleichung 7 und 6 berechnet und sind in Tabelle 2-3 aufgeführt. Die effektive Kernfrequenz ν_n wird mit den Gleichungen 9 - 10 berechnet, wobei die Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}$ (high) der höherenergetischen Bandenhälfte verwendet wird. Für 2^+ erhält man einen Wert von $\nu_n = 300 \text{ cm}^{-1}$ und für 3^+ $\nu_n = 280 \text{ cm}^{-1}$. Da für 4^+ - 6^+ die gemessene Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}$ (high) nicht mehr breiter ist als $\tilde{\nu}_{1/2}$ (HTL) ist, wird für alle Verbindungen ein Wert von $\nu_n = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($\cong 9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$) zur Berechnung von k_{th} angenommen. Diese relativ niedrige Frequenz erscheint sinnvoll, da AM1-UHF-optimierte Radikalkationen nur geringe geometrische Veränderungen im Vergleich zu den Neutralverbindungen aufweisen. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Verdrillungen der Phenylgruppen, die mit

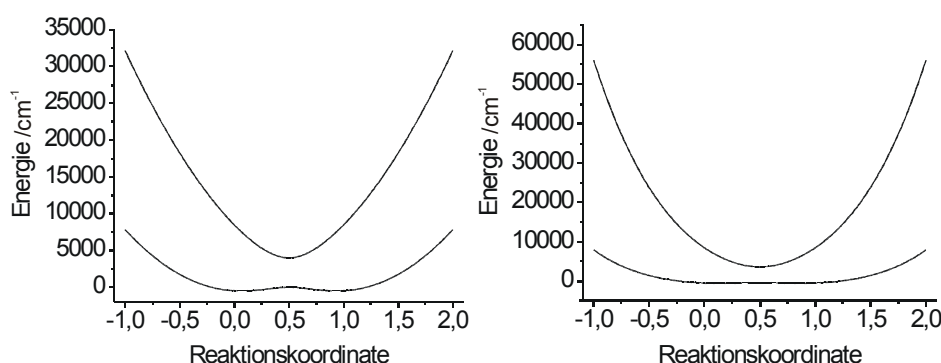
⁶⁴ S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10213.

niederenergetischen Torsionsschwingungen verbunden sein sollten. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{th} variieren von $9.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ für $\mathbf{1}^+$ bis $2.8 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ für $\mathbf{6}^+$. Diese Werte liegen in einem sehr hohen Bereich, wobei die Geschwindigkeitskonstante für $\mathbf{6}^+$ an den Bereich von Molekülschwingungen heranreicht. Dies unterstützt die Auffassung, daß $\mathbf{6}^+$ einer delokalisierten Klasse III-Verbindung sehr nahe ist.

2.7 Diskussion

Der Abstand zwischen den Redoxzentren umfaßt wenige Å in $\mathbf{6}^+$ bis zu 2 nm in $\mathbf{1}^+$, wobei hier die Kopplung mit $V = 500 \text{ cm}^{-1}$ immer noch groß ist. Dies ermöglicht eine Analyse der Elektronentransfereigenschaften über einen weiten Distanzbereich. Die Reorganisationsenergie λ hat ein Minimum bei einer mittleren Spacerlänge als Resultat eines gegensätzlichen Trends für λ_v und λ_s . Das elektronische Kopplungsmatrixelement V , berechnet aus den IV-CT-Banden, steigt von $\mathbf{1}^+ - \mathbf{6}^+$ stark an. Allerdings ist V auch in $\mathbf{6}^+$ noch kleiner als $\lambda/2$, weshalb auch $\mathbf{6}^+$ eine Verbindung der *Robin/Day*-Klasse II mit lokalisierter Ladungsverteilung ist. Diese Interpretation wird dadurch gestützt, daß für alle sechs Verbindungen eine lineare Korrelation zwischen $\ln(V)$ und $n-1$ besteht. Für $\mathbf{6}^+$ beträgt die Aktivierungsenergie $\Delta G^* = 240 \text{ cm}^{-1}$ bei einem Bandenmaximum von $\tilde{\nu}_{opt} = 9530 \text{ cm}^{-1}$ und einer Kopplung mit $2V = 6480 \text{ cm}^{-1}$. Das zeigt, daß $\mathbf{6}^+$ nahe am Übergang zu einer delokalisierten Klasse III-Verbindung ist. Die Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{obs})$ der IV-CT-Banden von $\mathbf{4}^+ - \mathbf{6}^+$ ist geringfügig schmaler als die theoretische Halbwertsbreite $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$, weil die niederenergetische Hälfte der IV-CT-Bande bei der Absorptionsenergie $\tilde{\nu} = 2V$ steil abfällt, während die höherenergetische Hälfte gaußförmig ist. Da sich die IV-CT-Bande aus vielen Unterbanden zusammensetzt, erfolgt diese Bandenverschmälerung kontinuierlich und beginnt schon bei einer geringfügig höheren Energie als $2V$. Eine weitere Ursache für das Auftreten von unsymmetrischen IV-CT-Banden könnte darin liegen, daß die diabatischen Energiehyperflächen mit anderen Funktionen besser beschrieben werden als mit quadratischen. Dies wurde in Abbildung 2-8 für die von *S. F. Nelsen* alternativ verwendeten „quartischen“ Funktionen³² gezeigt. Aber auch hier beträgt die minimale optische Übergangsenergie der resultierenden Absorptionsbande den zweifachen Wert des Kopplungsmatrixelements V .

Adiabatische Hyperflächen



Resultierende Absorptionsspektren

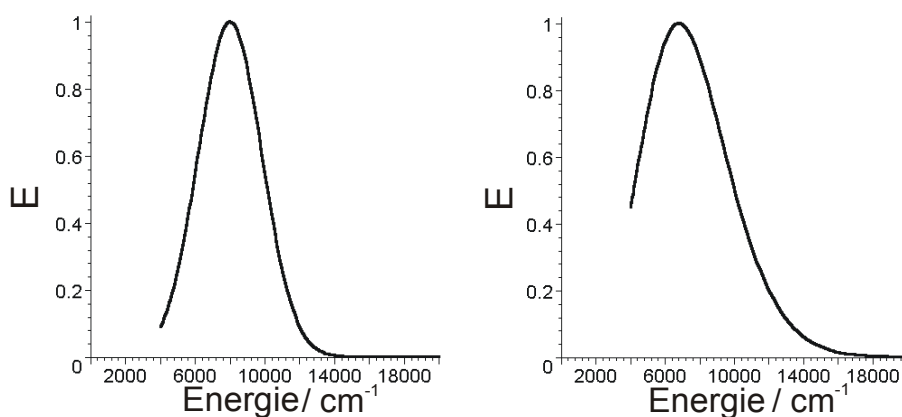


Abbildung 2-8 Adiabatische Hyperflächen (oben) und resultierende Absorptionsbanden (unten) berechnet mit

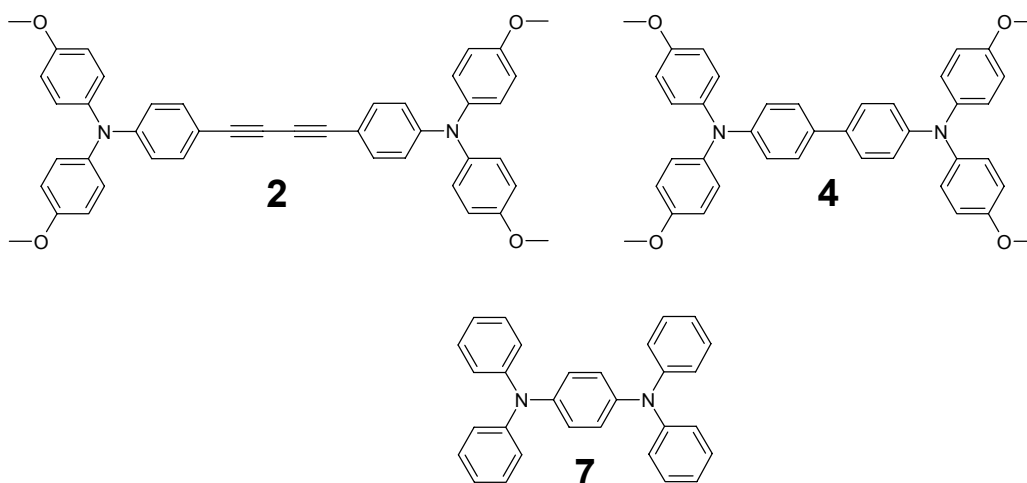
$\lambda = 8000 \text{ cm}^{-1}$ und $V = 2000 \text{ cm}^{-1}$ nach Gleichung 1, links für $V_{AA} = \lambda x^2$, $V_{BB} = \lambda (x-1)^2$, rechts für

$$V_{AA} = \lambda / (1+C) (x^2 + Cx^4), V_{bb} = \lambda / (1+C) ((x-1)^2 + C(x-1)^4), C = 1/3.$$

Eine Unterscheidung zwischen Klasse II und Klasse III kann nicht einfach aufgrund der Halbwertsbreite der IV-CT-Bande getroffen werden, sondern durch einen Vergleich von $2V$ und $\tilde{\nu}_{opt}$. Weiterhin besteht für **1** - **6** ein linearer Zusammenhang zwischen ΔE und V über einen großen Bereich. Die Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Elektronentransfers k_{th} , berechnet mit den experimentell bestimmten Kopplungsmatrixelementen V , sind für **1**⁺ - **6**⁺ außergewöhnlich hoch und erreichen für **6**⁺ sogar den Bereich von Molekülschwingungen. Ursache hierfür ist die starke Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren bei geringer Reorganisationsenergie, die sich aufgrund einer Ladungsdelokalisierung über die gesamte Triarylamineinheit ergibt. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß Triarylaminbausteine für die Entwicklung effizienter Elektronentransfersysteme über große Distanzen gut geeignet sind.

3 Temperaturabhängigkeit der IV-CT-Bande

Die Temperaturabhängigkeit der IV-CT-Bande wurde durch Tieftemperaturmessungen an den Radikalkationen der Verbindungen **2**, **4** und **7** untersucht. Diese Verbindungen wurden ausgewählt, um den Bereich von einer eindeutigen *Robin/Day* Klasse II-Verbindung mit einer symmetrischen IV-CT-Bande bis hin zu einer Verbindung im Grenzbereich zur Klasse III mit einer in der niederenergetischen Hälfte steil abfallenden IV-CT-Bande abzudecken. Verbindung **7** unterscheidet sich von **6** nur durch das Fehlen der Methoxygruppen in den *para*-Positionen der Phenylreste. Die literaturbekannte Verbindung **7** wurde sowohl Palladium-katalysiert analog zu **6**, als auch kostengünstig in größeren Mengen durch Ullmann-Kupplung von *p*-Diiodbenzol mit Diphenylamin synthetisiert. Die Absorptionsmaxima der Verbindungen **2**, **4** und **7** liegen in Propionitril bei 386 nm ($\epsilon = 70700$), 348 nm ($\epsilon = 39500$) und 310 nm ($\epsilon = 34000$).



3.1 Elektrochemische Untersuchungen

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurde Propionitril als Solvens gewählt, da sich in Propionitril auch bei tiefen Temperaturen sowohl das Leitsalz TBAHFP (0.2 M) als auch die Verbindungen **2**, **4** und **7** in einer Konzentration von 1×10^{-3} M lösen.

3.1.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme von **2**, **4** und **7** zeigen zwei reversible Oxidationen, die Halbstufenpotentiale gegen Fc/Fc^+ sind in Tabelle 3-1 zusammengefaßt.

Tabelle 3-1: Halbstufenpotentiale⁶⁵ $E_{1/2}$ vs. Fc/Fc^+ und ΔE zwischen $E_{1/2}(1)$ und $E_{1/2}(2)$ für **2**, **4** und **7** in Propionitril, Leitsalz TBAHFP, $v = 250 \text{ mV s}^{-1}$.

	$E_{1/2}(1)/\text{mV}$	$E_{1/2}(2)/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
	in EtCN		
2	327	405	78
4	170	330	160
7	160	600	440

3.1.2 Spektroelektrochemie

Die spektroelektrochemischen Messungen wurden in der Minigridzelle mit kühlbarer Zellhalterung, beschrieben in Kapitel 13, durchgeführt. Die Verbindungen wurden zunächst bei Zimmertemperatur (ZT) schrittweise bis über das Maximum der IV-CT-Bande hinaus oxidiert und anschließend wieder zurückreduziert. Dann wurde die Meßzelle mit maximaler Leistung des Kryostaten abgekühlt. Nachdem die Temperatur der Meßlösung einen konstanten Wert erreicht hatte, wurde wieder die schrittweise Oxidation der Verbindungen zum Radikalkation vermessen. Die Temperatur, die sich unter diesen Bedingungen an der Minigrid-Elektrode einstellte, wurde in Kontrollmessungen im oberen und unteren Elektrodenbereich mit einem Thermoelement bestimmt. Der Temperatur am Minigrid-Goldnetz lag zwischen -54 und -55 °C (oberer und unterer Elektrodenbereich, der vom Lichtstrahl durchdrungen wird). Eine kontinuierliche Messung der IV-CT-Bande während des Abkühlvorgangs war nicht möglich, da sich die Grundlinie beim Abkühlen stark verschiebt. Deshalb wurden die IV-CT-Banden von **2**⁺, **4**⁺ und **7**⁺ durch Subtraktion des jeweiligen Spektrums der Neutralverbindung von dem des Radikalkations erhalten. Weiter muß noch berücksichtigt werden, daß die Dichte des Propionitrils beim Abkühlen von $\rho_{294 \text{ K}} = 0.7777 \text{ g/ml}$ auf $\rho_{218 \text{ K}} = 0.8555 \text{ g/ml}$ ansteigt und somit die Konzentration anwächst⁶⁶. Die Spektren der Radikalkationen **2**⁺ und **4**⁺ enthalten wegen der geringen Potentialdifferenzen zwischen $E_{1/2}(1)$ und $E_{1/2}(2)$ bei maximaler Extinktion der IV-CT-Bande noch Anteile von Neutralverbindung und Dikation. Deshalb wurde ein Spektrum der Lösung, bei dem die Neutralverbindung noch nicht vollständig zum Kation oxidiert war und praktisch noch kein Dikation entstanden ist, so multipliziert, daß der Extinktionskoeffizient die

⁶⁵ Die Differenz der Oxidationspotentiale ΔE wird bei Werten kleiner 200 mV durch digitale Simulation der CVs erhalten.

⁶⁶ J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano; *Organic Solvents*, 4th ed.; Wiley, New York 1986.

richtige Größenordnung des Kations besitzt. Dies gilt allerdings nur für den Bereich über 500 nm, in dem die Neutralverbindung nicht absorbiert. Diesen Extinktionskoeffizienten erhielt man aus den Spektren mit maximaler Extinktion der Radikalbande zwischen 4000 – 6000 cm⁻¹, da in diesem langwelligen Bereich Neutralverbindung und Dikationen nicht absorbieren. Außerdem wurde der Einfluß der temperaturabhängigen Komproportionierungskonstante K auf die Konzentrationen nach Gleichung 13 berücksichtigt. Hierfür wurden die Potentialdifferenzen ΔE aus Tabelle 3-1 herangezogen, die näherungsweise temperatur-unabhängig sind. Abbildung 3-1 enthält die resultierenden Spektren.

3.2 Bandenform

Bei tiefer Temperatur sind die IV-CT-Banden aller drei Radikalkationen schmaler und haben einen größeren Extinktionskoeffizienten am Bandenmaximum als bei ZT. Dies kann dadurch erklärt werden, daß nach einer Boltzmann-Verteilung bei tieferer Temperatur weniger angeregte Schwingungsniveaus besetzt sind, während die Besetzung im Grundzustand höher ist. Außerdem fällt auf, daß das Maximum der IV-CT-Banden bei tiefer Temperatur bathochrom verschoben ist. Die IV-CT-Banden sind bei tiefer Temperatur unsymmetrischer, der Quotient $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})/\tilde{\nu}_{1/2}(\text{low})$ steigt beim Abkühlen an. Die Absorptionsbande von 2^+ kann bei Zimmertemperatur zufriedenstellend mit einer Gaußkurve simuliert werden.

Tabelle 3-2: Verschiedene Halbwertsbreiten aus der Analyse der IV-CT-Banden von 2^+ , 4^+ und 7^+ in Propionitril bei 294 K (ZT) und bei 219 K (TT).

	$\tilde{\nu}_{opt}^a$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})^b$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{obs})^c$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{low})^b$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})/\tilde{\nu}_{1/2}(\text{low})$	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})/\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$
2^+ ZT	9310	4590	4895	4895	4895	1.00	1.07
2^+ TT	9305	3960	4370	4120	3865	1.13	1.10
4^+ ZT	7230	4050	3605	3140	2670	1.35	0.89
4^+ TT	7160	3480	3500	2990	2480	1.41	1.01
7^+ ZT	12060	5230	6120	4845	3565	1.72	1.17
7^+ TT	11910	4480	5525	4290	3050	1.81	1.23

a) $\pm 150 \text{ cm}^{-1}$ b) $\pm 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ c) $\pm 400 \text{ cm}^{-1}$

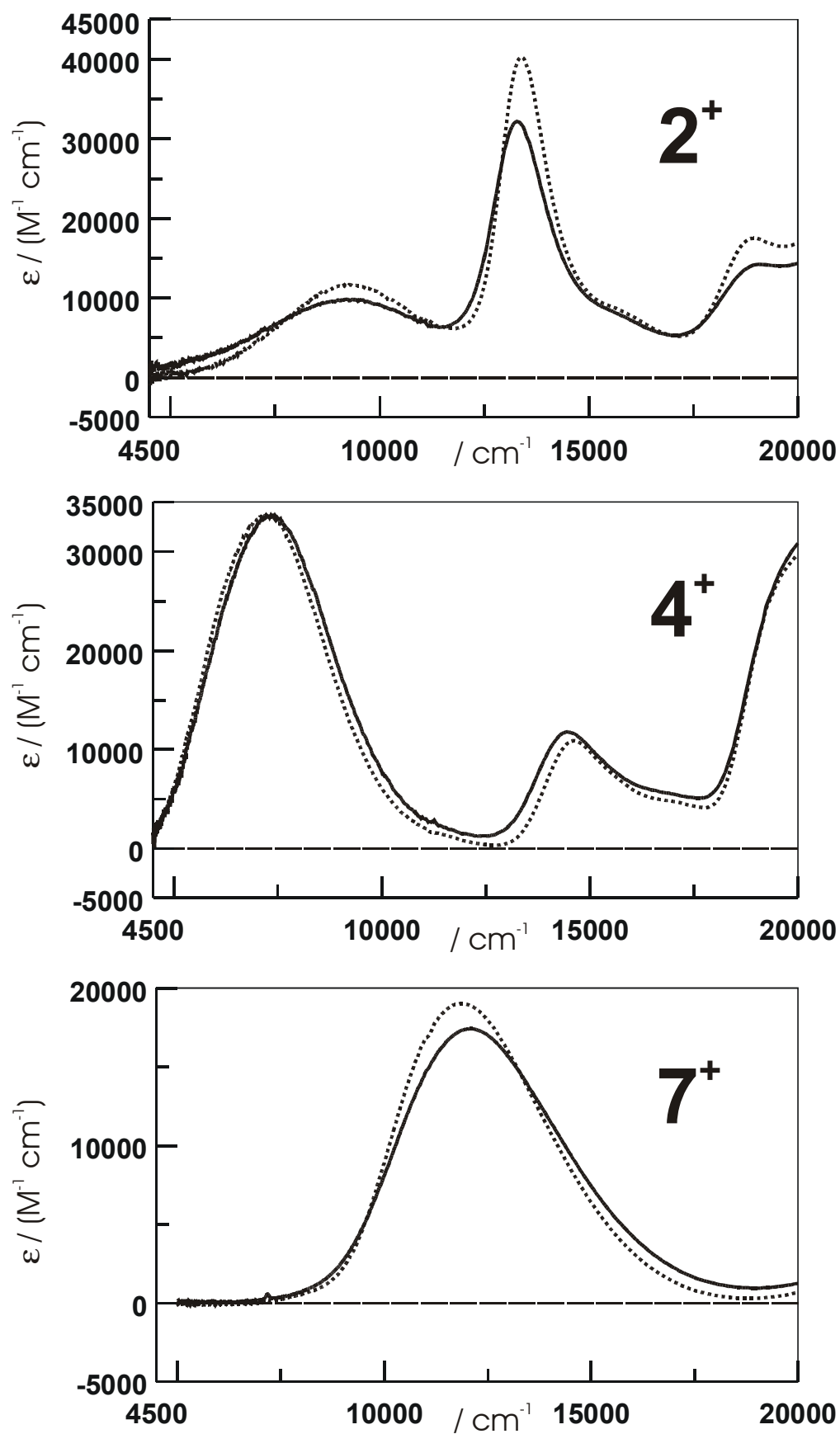


Abbildung 3-1: IV-CT-Banden der Kationen 2^+ , 4^+ und 7^+ in Propionitril bei 294 K (durchgezogen) und bei 218 K (gepunktet).

3.3 Reorganisationsenergien

Die Maxima der IV-CT-Banden wurden durch Simulation der Absorptionsspektren mit Gaußkurven, wie in Kapitel 2 beschrieben, erhalten und sind in Tabelle 3-2 angegeben. Hierfür wurden nicht die abgebildeten Spektren, sondern Spektren bei noch nicht vollständiger Oxidation der Neutralverbindung zum Kation verwendet. Nach der *Mulliken-Hush*-Theorie entspricht das Absorptionsmaximum $\tilde{\nu}_{opt}$ (unter Annahme von zwei parabelförmigen diabatischen Hyperflächen) direkt der Summe der Reorganisationsenergie λ , die sich aus innerer und aus Solvensreorganisationsenergie zusammensetzt, $\lambda = \lambda_v + \lambda_s$. Die Werte für $\tilde{\nu}_{opt}$ und somit auch für λ sind bei tiefen Temperaturen zu geringeren Energien verschoben, was durch eine Abnahme der Solvensreorganisationsenergie λ_s erklärt werden könnte, da λ_v temperaturunabhängig sein sollte⁶⁷. Diese positive Steigung von $d\tilde{\nu}_{opt}/dT$ steht im Einklang mit der *Marcus*-Theorie, nach der λ_s proportional zu $1/n^2$ ist (Gleichung 11). Da der Brechungsindex n bei tiefen Temperaturen etwas zunimmt, sollte dies mit einer Abnahme von λ_s verbunden sein. Dagegen beobachteten *S. F. Nelsen et al.* an Bis(hydrazin)-Radikalkationen ein entgegengesetztes Verhalten⁶⁸. Auch *J. T. Hupp et al.* erhielten negative Steigungen $d\tilde{\nu}_{opt}/dT$ für anorganische Intervallenzverbindungen, die sie temperaturabhängig untersuchten^{67, 69}.

Bei einer genaueren Betrachtung fällt auf, daß die Temperaturabhängigkeit $d\tilde{\nu}_{opt}/dT$ für 2^+ , 4^+ und 7^+ , unterschiedlich groß ist, $d\tilde{\nu}_{opt}/dT$ ist für 2^+ mit $0.07 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ am geringsten, für 4^+ mit $0.93 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ größer und für 7^+ mit $1.99 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ am höchsten. Für eine ideale Klasse II-Verbindung mit gaußförmiger IV-CT-Bande bedeutet eine Temperaturerhöhung eine stärkere Besetzung höherer Schwingungsniveaus, verbunden mit einer Verbreiterung der Absorptionsbande, da sowohl energetisch höhere als auch niedrigere Übergänge verstärkt angeregt werden. Das Absorptionsmaximum wird dadurch nicht berührt. Liegt eine Verbindung dagegen im Übergang zwischen Klasse II und Klasse III, werden bei einer stärkeren Besetzung höherer Schwingungsniveaus zwar energetisch höhere Übergänge verstärkt angeregt, energetisch niedrigere Übergänge $< 2 V$ können dagegen nicht angeregt werden. Da sich die IV-CT-Bande aus der Überlagerung aller angeregten Übergänge zusammensetzt, ist das Bandenmaximum bei

⁶⁷ Y. Dong und J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3322.

⁶⁸ a) S. F. Nelsen, D. A. Trieber, R. F. Ismagilov, Y. Teki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5684.

b) S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, K. E. Gentile, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7108.

⁶⁹ J. T. Hupp, G. A. Neyhart, T. J. Meyer, E. M. Kober, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10820.

tieferer Temperatur hypsochrom verschoben. Die Reorganisationsenergie λ und die Energiedifferenz zwischen den adiabatischen Hyperflächen bleibt dadurch jedoch unverändert. Somit handelt es sich bei 7^+ und 4^+ nicht um ideale Klasse II-Verbindungen, da sonst $\tilde{\nu}_{opt}$ und $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})/\tilde{\nu}_{1/2}(\text{low})$ temperaturunabhängig wären. Die Messungen bestätigen die Erkenntnis aus dem vorhergehenden Kapitel, daß 2^+ nahezu eine ideale Klasse II-Verbindung ist, Verbindung 7^+ liegt dagegen an der Grenze zwischen Klasse II und III. Um $\tilde{\nu}_{opt}$ (definiert als die Übergangsenergie zwischen den adiabatischen Hyperflächen aus dem Schwingungsgrundzustand) genau zu bestimmen, müßte man das Absorptionsspektrum bei noch deutlich tieferer Temperatur als 218 K messen. Für die weitere Auswertung werden jedoch die bei 294 K gemessenen Absorptionsmaxima herangezogen, da hierdurch ein Vergleich mit (meist bei Raumtemperatur gemessenen) Literaturwerten ermöglicht wird.

3.4 Elektronische Kopplung und Geschwindigkeitskonstante des thermischen Elektronentransfers

Die Übergangsdipolmomente μ_{eg} werden wie in Kapitel 2 beschrieben aus den abgebildeten Absorptionsspektren berechnet. Die Werte für μ_{eg} sind für alle drei Radikalkationen bei tiefer Temperatur genau so groß wie bei Zimmertemperatur. Die größte Differenz von $\Delta\mu_{eg} = 0.3$ D (2.5 %) weist 4^+ auf, diese Abweichung kann jedoch durch Ungenauigkeiten im Auswerteverfahren und durch Rundungsfehler erklärt werden.

Ein maximal möglicher Fehler in der Temperaturmessung um ± 3 K wirkt sich auf die Dichte der Lösung und somit auf den Extinktionskoeffizienten der IV-CT-Bande aus. Dieser Fehler macht sich im Übergangsdipolmoment nur als Unsicherheit in der zweiten Kommastelle bemerkbar.

Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß der Extinktionskoeffizient und damit auch das Übergangsdipolmoment nach Gleichung 16 brechungsindexabhängig sind^{68a, 70}.

$$\mu_{corr} = f \mu_{obs} \quad \text{mit} \quad f = 3 n^{1/2} / (n^2 + 2) \quad \text{Gl. 16}$$

⁷⁰ F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **1993**, 173, 305.

Der Korrekturfaktor f beträgt $f_{294\text{ K}} = 0.907$ ($n = 1.3654^{66}$) und $f_{218\text{ K}} = 0.897$ ($n = 1.3994^{66}$). Auf die Anwendung dieses Korrekturfaktors wird verzichtet (d. h. $f = 1$), da sich die beiden Werte nur um etwa 1 % unterscheiden und brechungsindexkorrigierte Werte in der Literatur nicht üblich sind. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Übergangsdipolmomente im Rahmen der Auswertegenauigkeit temperaturunabhängig sind.

Das Kopplungsmatrixelement V wird nach Gleichung 2 bestimmt, in die das Produkt aus μ_{eg} und $\tilde{\nu}_{\text{opt}}$ eingeht. Da diese beiden Größen, wie oben diskutiert, temperaturunabhängig sind, sind auch V und die Aktivierungsenergie des thermischen Elektronentransfers ΔG^* temperaturunabhängig. Auch *S. F. Nelsen et al.*⁶⁸ beobachteten an Bis(hydrazin)-Radikalkationen keine Temperaturabhängigkeit für V . Zum Vergleich mit Literaturwerten (die meistens bei RT gemessen wurden) sollte man bei leichten Abweichungen die Werte für ZT verwenden.

Der für die Berechnungen benötigte Abstand r zwischen den Redoxzentren im Molekül ist für 2^+ und 4^+ bereits in Kapitel 2 angegeben, für 7^+ wird der gleiche Abstand wie in 6^+ angenommen, da das Fehlen der Methoxygruppen in den *para*-Positionen der Arylreste keinen Einfluß auf den N-N-Abstand der Arylamin-Redoxzentren haben sollte. Die Aktivierungsenergie des thermischen Elektronentransfers ΔG^* wird nach Gleichung 7 und die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Elektronentransfers k_{th} bei ZT nach Gleichung 6 berechnet. Für ν_n wird der Wert von $9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ aus Kapitel 2 verwendet. Die Werte für μ_{eg} , V , ΔG^* und k_{th} sind in Tabelle 3-3 angegeben.

Tabelle 3-3: Daten der Hush-Analyse des thermischen Elektronentransfers für 2^+ , 4^+ und 7^+ in Propionitril mit 0.1 molarer Leitsalzkonzentration bei 294 K (ZT) und bei 218 K (TT).

	$\tilde{\nu}_{\text{opt}}^{\text{a}} = \lambda / \text{cm}^{-1}$	$d\tilde{\nu}_{\text{opt}} / dT$ / cm^{-1}/K	$\mu_{\text{eg}} / \text{D}$	V / cm^{-1}	$\Delta G^* / \text{cm}^{-1}$	$k_{\text{th}} / \text{s}^{-1}$
2^+ ZT	9310		7.1 ± 0.4	920 ± 40	1500	5.8×10^9
2^+ TT	9305	0.07	7.0 ± 0.4	900 ± 40	1510	4.2×10^8
4^+ ZT	7230		12.2 ± 0.7	1850 ± 100	430	1.1×10^{12}
4^+ TT	7160	0.93	12.0 ± 0.7	1800 ± 100	450	4.6×10^{11}
7^+ ZT	12060		8.1 ± 0.5	3620 ± 180	480	8.6×10^{11}
7^+ TT	11910	1.99	8.2 ± 0.5	3620 ± 180	460	4.3×10^{11}

a) $\pm 150 \text{ cm}^{-1}$

3.5 Chemische Oxidation von 7

Verbindung **7** wurde in CH_2Cl_2 mit SbCl_5 zu $7^+[\text{SbCl}_6]^-$ oxidiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 7^+ als grün-blaues Salz. Das Absorptionsspektrum des so erhaltenen Kations 7^+ wurde bei 294 K und bei 218 K in Konzentration von etwa 1×10^{-3} M in Propionitril ohne Leitsalz gemessen (es wurde der gleiche Versuchsaufbau wie bei den spektroelektrochemischen Messungen verwendet), die Bandenmaxima liegen bei 12110 cm^{-1} und bei 11960 cm^{-1} . Diese Messungen bestätigen die Tendenzen der spektroelektrochemischen Messungen an 7^+ , auf eine detaillierte Auswertung wurde allerdings verzichtet, da die Grundlinie während den Messungen nicht konstant blieb.

3.6 Röntgenstruktur von $7^+[\text{SbCl}_6]^-$

Von $7^+[\text{SbCl}_6]^-$ wurden aus THF Kristalle gezüchtet, die eine Röntgenstrukturmessung ermöglichten. $7^+[\text{SbCl}_6]^-$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$, die Raumgruppe ist zentrisch und monoklin, Lösungsmittelmoleküle sind im Kristall eingeschlossen.

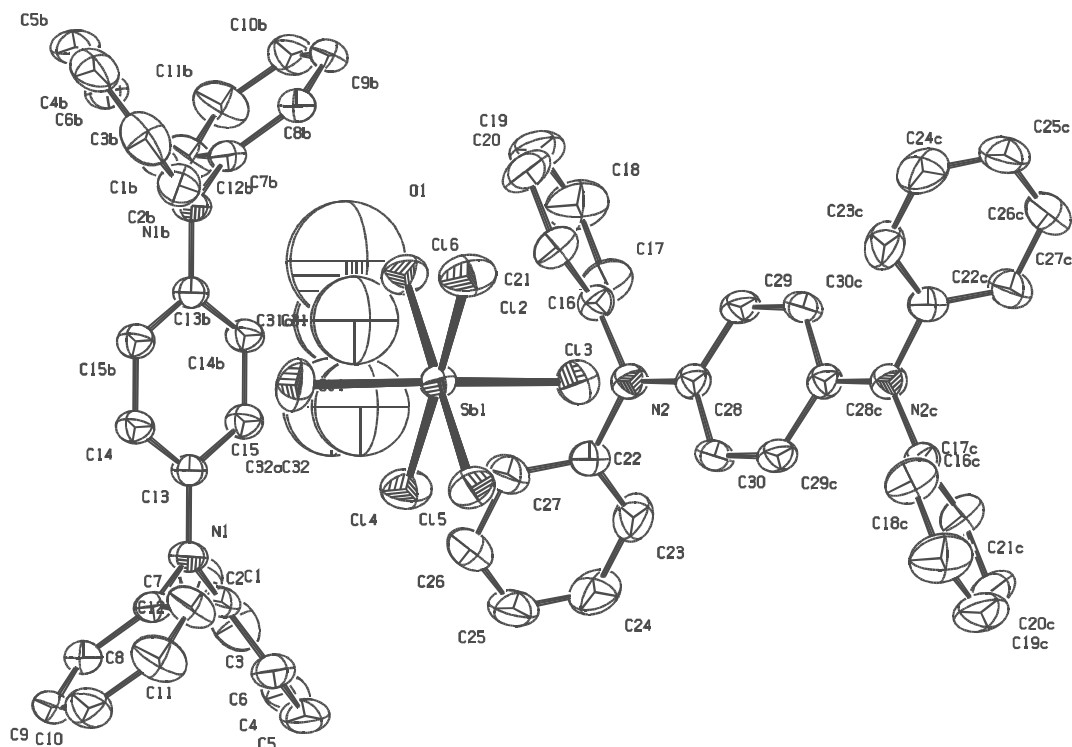


Abbildung 3-2: ORTEP-Plot der Röntgenstruktur von $7^+[\text{SbCl}_6]^- \cdot \text{THF}$ (ohne Abbildung der Wasserstoffatome).

Die Elementarzelle wird von acht Kationen, acht Anionen und vier THF-Molekülen gebildet. Abbildung 3-2 zeigt den ORTEP-Plot der Röntgenstruktur von $7^+[\text{SbCl}_6]^-$ mit THF. Kristallographisch werden jeweils zwei unabhängige Kationen gefunden, die beide zentrosymmetrisch sind. Die Bindungslängen und –Winkel, in beiden Kationen stimmen in Rahmen der Fehlergrenze überein. Abbildung 3-3 enthält die aus beiden Kationen gemittelten Werte der signifikanten Bindungslängen und –Winkel in 7^+ .

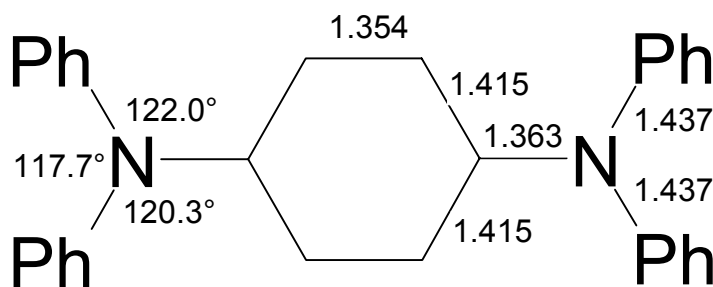


Abbildung 3-3: Bindungslängen (rechts) und –Winkel (links) in 7^+ .

Die Summe der Winkel zwischen den Bindungen des N-Atoms beträgt 360.0° , das Aminzentrum ist planar. Das zentrale Phenylengerüst zeigt eine deutliche Verzerrung in Richtung einer chinoiden Struktur, was auf eine starke Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren schließen läßt. Diese Tendenz wird auch durch die Diederwinkel gestützt: Die Arylsubstituenten sind propellerartig um das Aminzentrum angeordnet. Während die beiden äußeren Phenylringe jedoch deutlich aus der Ebene des zentralen Amins herausgedreht sind ($\theta \approx 65^\circ$), beträgt θ für die Phenylen-Brücke nur etwa 14° . Die einzelnen Bindungslängen in den Phenylsubstituenten unterscheiden sich nur geringfügig (maximal um 0.015 \AA), ihr Mittelwert liegt bei 1.372 \AA . Auch bei Triarylamin-Radikalkationen mit drei gleichen Arylsubstituenten, die propellerartig um ein zentrales Aminzentrum angeordnet sind, konnten Unterschiede in Bezug auf Bindungslängen und –Winkel beobachtet werden⁷¹. Einer der Substituenten ist stärker mit dem zentralen Amin in Konjugation als die beiden anderen, was sich durch kürzere Bindungslängen einen geringeren Verdrillungswinkel θ bemerkbar macht. Generell sind die strukturellen Unterschiede zwischen neutralen Triarylaminen und Triarylamin-Radikalkationen eher gering⁷¹.

Der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen in 7^+ beträgt 5.55 \AA und zeigt gute Übereinstimmung mit dem AM1-berechneten Wert von 5.62 \AA . Bemerkenswert ist, daß

⁷¹ G. M. Brown, G. R. Freeman, R. I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6910.

$7^+[\text{SbCl}_6]^-$ zentrosymmetrisch auskristallisiert und das Anion von beiden Redoxzentren gleich weit entfernt ist (vorausgesetzt, daß keine Fehlorderungen vorliegen, die lediglich die resultierende Kristallstruktur zentrosymmetrisch erscheinen lassen). Deshalb stellt sich die Frage, ob 7^+ im Kristall lokalisiert oder delokalisiert vorliegt.

Nach Auskunft von *Prof. S. F. Nelsen* zeigen in seiner Arbeitsgruppe synthetisierte Klasse II-Verbindungen^{32g, 72}, die auch als solche kristallisieren, unsymmetrische Strukturen, bei denen das Anion näher am positiv geladenen Redoxzentrum lokalisiert ist.

3.7 Optische Eigenschaften von $7^+[\text{SbCl}_6]^-$ im Festkörper

Wenn 7^+ im Kristall als Klasse II-Verbindung vorliegt, sollte sich auch hier das Anion näher am positiv geladenen Redoxzentrum befinden. Ein Elektronentransfer verbunden mit einer Relaxation bei geänderter Ladungsverteilung würde eine sehr hohe Anregungsenergie erfordern, da sich das Anion bewegen müßte. Die Geschwindigkeitskonstante für diesen Prozeß dürfte unwahrscheinlich langsam sein. Die beiden Redoxzentren sind nicht mehr entartet, da sich das Gegenion bei einem Elektronentransfer im Kristall nicht mitbewegen kann. In diesem Fall kann zwar ein Elektronentransfer angeregt werden, das Elektron fällt aber wieder in den Ausgangszustand zurück. Eine hiermit verbundene Absorptionsbande sollte bei deutlich höherer Energie liegen als in Lösung.

Eine Probe der Kristalle wurde zerrieben, mit Nujol zwischen zwei KBr-Platten aufgetragen und im UV/Vis/NIR-Spektrometer vermessen, nachdem zuvor eine Grundlinie mit Nujol und KBr gemessen wurde. Abbildung 3-4 zeigt das erhaltene Spektrum.

Die IV-CT-Bande hat ein Maximum bei 10310 nm und ist gegenüber der Messung in Propionitril um fast 2000 cm^{-1} bathochrom verschoben. Die Bandenformen sind vergleichbar, aber im Spektrum von $7^+[\text{SbCl}_6]^-$ deutet sich eine Schulter bei 13500 nm an. Dies weist darauf hin, daß 7^+ im Kristall als delokalisierte Klasse III-Verbindung vorliegt. Äußerst ungewöhnlich erscheint die hohe Halbwertsbreite der IV-CT-Bande von ca. 10000 cm^{-1} bei $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL}) = 4870\text{ cm}^{-1}$. Da sich die Meßbedingungen von Grundlinie und eigentlicher Messung voneinander unterscheiden (im Hinblick auf Schichtdicke und -Winkel, Position der KBr-Platten im Spektrometer etc.), wird von einer näheren Interpretation dieses Spektrums abgesehen.

⁷² S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10213.

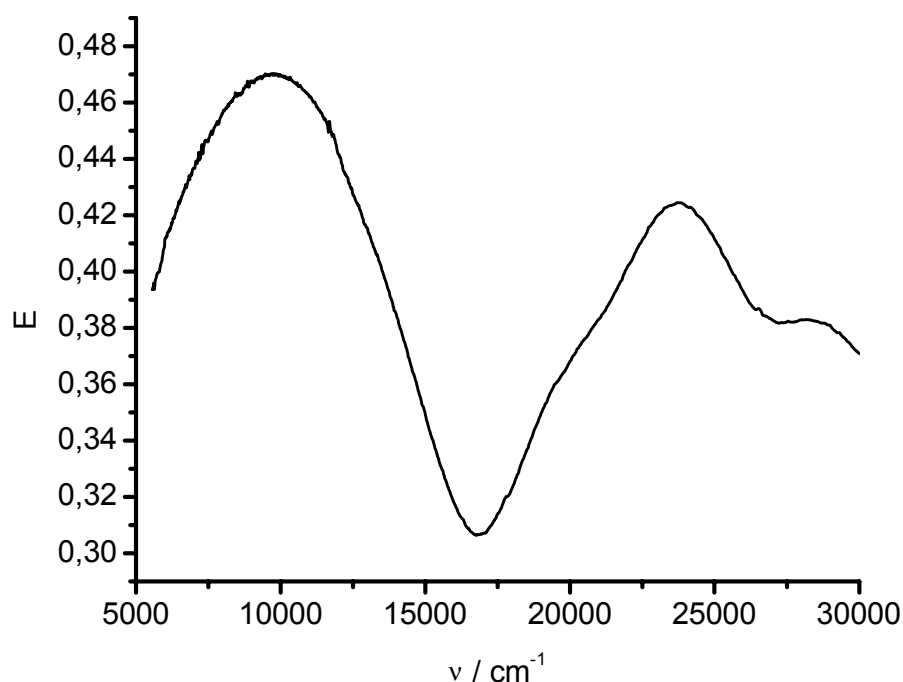


Abbildung 3-4: Absorptionsspektrum von $7^+[\text{SbCl}_6]^-$ als Feststoff.

Abschließend muß gesagt werden, daß bei einer Verbindung zwischen Klasse II und III der Übergang zwischen lokalisiert und delokalisiert (d. h. das Verschwinden der ET-Barriere ΔG^*) eher fließend und ohne große Änderungen im Absorptionsspektrum erfolgen sollte. Genauso wie eine rein gaußförmige IV-CT-Bande einer idealen Klasse II-Verbindung vorbehalten bleibt, ist mit einer Schwingungsfeinstruktur erst bei einer eindeutigen Klasse III-Verbindung zu rechnen. Demnach liegt 7^+ in Lösung lokalisiert, im Kristall dagegen (zumindest nahezu) delokalisiert vor. Dies könnte eine Folge der symmetrischen Position des Gegenions $[\text{SbCl}_6]^-$ sein, das eine symmetrische delokalisierte Struktur des Radikalkations im Kristall erzwingt.

3.8 Diskussion

Zunächst bestätigen die Messungen, daß Verbindung 2^+ nahezu eine ideale Klasse II-Verbindung ist, während 7^+ im Übergangszustand zwischen Klasse II und III liegt. Die Röntgenstruktur von 7^+ gibt einen Hinweis darauf, daß dieser Übergang fließend und ohne große Änderungen im Absorptionsspektrum verläuft, eine klare Grenze kann nicht gezogen werden.

Das elektronische Kopplungsmatrixelement V ist für die drei Kationen, berechnet aus den Absorptionsspektren unter Anwendung der *Mulliken-Hush-Analyse*, temperaturunabhängig. Da

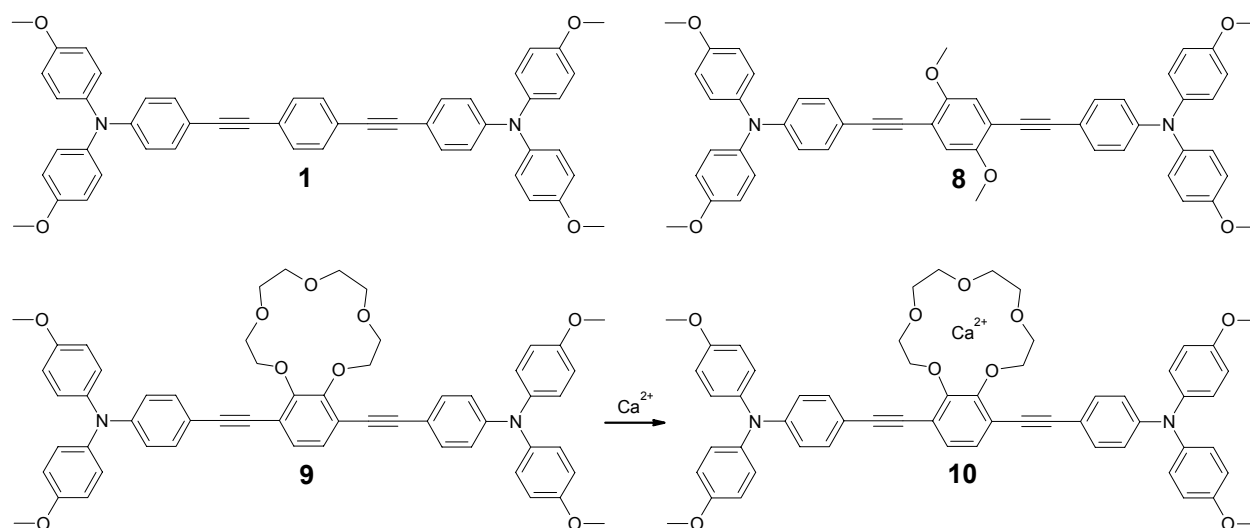
es sich bei der elektronischen Kopplung um eine temperaturunabhängige quantenchemische Größe handelt, unterstreicht dieses Ergebnis, daß die *Mulliken-Hush*-Theorie zumindest auf Triarylamin-Verbindungen gut anwendbar ist.

Das Maximum der IV-CT-Bande ist in der Klasse II-Verbindung **2**⁺ näherungsweise temperaturunabhängig, in **7**⁺ mit $d\tilde{\nu}_{opt}/dT = 1.99 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ dagegen bei steigender Temperatur durch stärkere Anregung energiereicher Übergänge deutlich hypsochrom verschoben. Die Reorganisationsenergien und der energetische Abstand zwischen den Hyperflächen bleiben jedoch konstant. Um diese Ergebnisse mit quantenchemischen Berechnungen auf der Basis von zeitabhängiger Dichte-Funktional-Theorie überprüfen zu lassen, wurde eine Kooperation mit *J. L. Brédas et al.* begonnen⁷³.

⁷³ Eine quantenchemische Berechnung der IV-CT-Bande von **6**⁺ bei Raumtemperatur ist von *J. L. Brédas et al.*, Tucson, Arizona, bereits zur Veröffentlichung eingereicht.

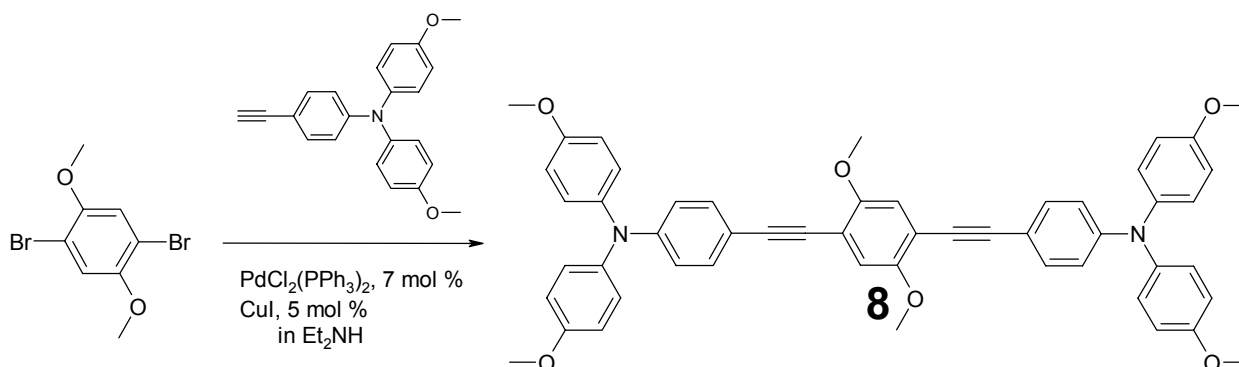
4 Einfluß niederenergetischer Brückenzustände auf den intramolekularen Elektronentransfer

Um den elektronischen Einfluß der Brücke auf den Elektronentransfer zu untersuchen, wurden die Verbindungen **1**, **8**, **9** und **10** synthetisiert. Diese Moleküle bestehen jeweils aus zwei Triarylamin-Redoxzentren, die durch eine 1,4-Diethynylphenylengruppe verbunden sind. Die energetische Lage dieses Brückengerüsts wurde durch Anfügen von Seitengruppen am Phenylenring variiert.

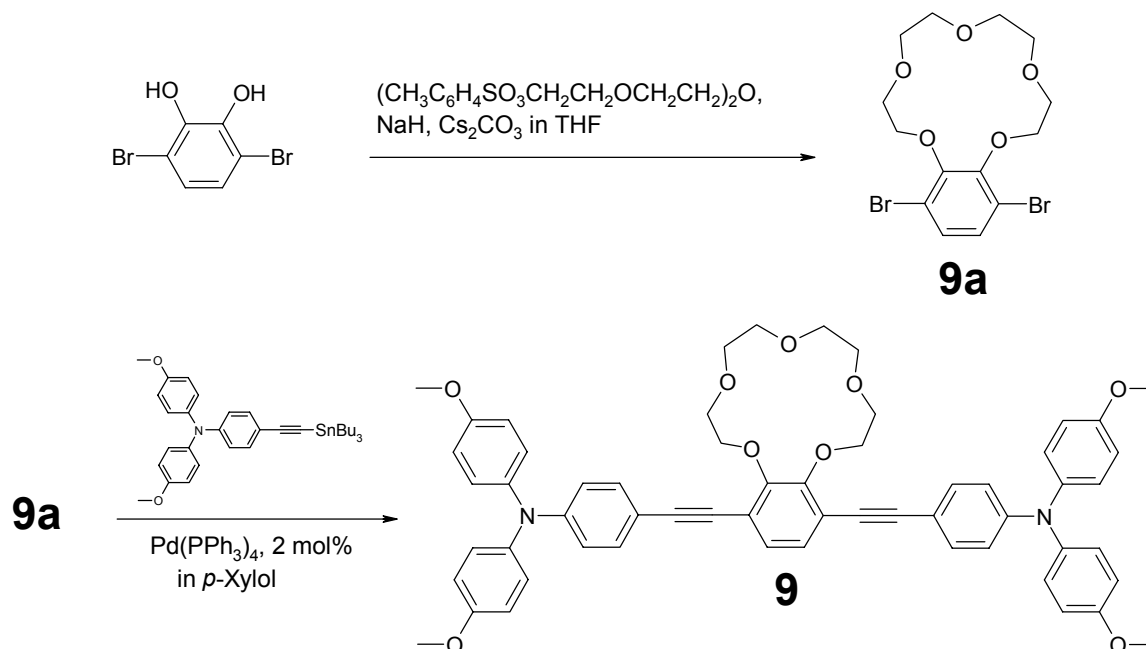


4.1 Synthese

Die Synthese von **1** ist bereits in Kapitel 2 beschrieben. Verbindung **8** wurde durch Hagihara-Kupplung von 2,5-Dimethoxy-*p*-dibrombenzol⁷⁴ mit *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethynylphenyl)amin hergestellt.



Verbindung **9** erhielt man durch Stille-Kupplung von *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-tributylstannylethynylphenyl)amin mit dem Kronenether **9a** (3,6-Dibrombenzo-15-krone-5).



Verbindung **10** erhielt man in Methylenchlorid in einer etwa 10^{-5} molaren Konzentration, indem eine entsprechend konzentrierte Lösung von **9** mit einem Überschuß Calciumperchlorat versetzt

und etwa 30 min im Ultraschallbad behandelt wurde. Da sich Calciumperchlorat in Methylenchlorid nur sehr schlecht löst, bildete sich ein Niederschlag, der abfiltriert wurde. Die UV/Vis-Spektren von **9** ($\tilde{\nu}_{\max} = 396 \text{ nm}$) und **10** ($\tilde{\nu}_{\max} = 412 \text{ nm}$) unterscheiden sich im Absorptionsmaximum um 980 cm^{-1} . Weil in dieser Kronenetherverbindung Ca^{2+} -Kationen gegenüber anderen Erdalkalimetallkationen den stärksten „Shift“ aufweisen, wurde auf die detaillierte Analyse anders besetzter Kronenetherverbindungen verzichtet. Von einer vollständigen Besetzung der Krone mit Ca^{2+} -Kationen kann ausgegangen werden, da man auch bei deutlich niedrigeren Konzentrationen dasselbe Absorptionsspektrum für **10** erhält. Alle vier Verbindungen sind gelbe Feststoffe, die Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 4-1 angegeben.

Tabelle 4-1: Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **1**, **8**, **9** und **10**.

	1	8	9	10
$\tilde{\nu}_{\max} / \text{nm (cm}^{-1}\text{)}$	392 (22210)	403 (24810)	396 (25250)	412 (24270)
$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	60000	89350	42000	39000

4.2 Elektrochemische Untersuchungen

4.2.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme von **8** und **9** unterscheiden sich augenscheinlich nicht von dem CV von Verbindung **1** in Kapitel 2, deshalb wird hier auf eine Abbildung verzichtet. Die Potentialdifferenz ΔE zwischen erster und zweiter Oxidation, erhalten durch digitale Simulation der Cyclovoltammogramme, beträgt für alle drei Verbindungen 60 mV. Die Halbstufenpotentiale sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst. UV/Vis-Messungen von **10** in einer Lösung von Methylenchlorid und Leitsalz (TBAHFP) unterstützen die Vermutung, daß das Ca^{2+} -Kation durch Leitsalz aus der Krone ausgefällt wird, deshalb werden für **10** keine elektrochemischen Daten angegeben. Eine Oxidation der Brücke kann nicht beobachtet werden, allerdings können weitere irreversible Oxidationswellen detektiert werden, die auch in anderen Triarylamin-

⁷⁴ L. Jurd, *Austral. J. Scient. Res.*; **1949**; 2; 595.

Verbindungen auftreten und der zweifachen Oxidation der Triarylamin-Redoxzentren zugeordnet werden.

Tabelle 4-2: Halbstufenpotentiale⁷⁵ der Oxidationen von **1**, **8** und **9**.

	$E_{1/2}(1)/\text{mV}$	$E_{1/2}(2)/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$
	in CH_2Cl_2		
1	275	335	60
8	245	305	60
9	250	310	60

4.3 UV/Vis/NIR-Messungen der Radikalkationen und Dikationen von **1**, **8**, **9** und **10**

Die Oxidation der Verbindungen **1**, **8**, **9** und **10** zu den Radikalkationen und Dikationen wurde chemisch durch Titration mit SbCl_5 in Methylenchlorid durchgeführt, um Leitsalzeffekte zu vermeiden. Nach jeder SbCl_5 -Zugabe wurde ein UV/Vis/NIR-Spektrum gemessen, wobei die Menge an Oxidationsmittel so gewählt wurde, daß zur vollständigen Oxidation zum Dikation 15 - 20 Schritte notwendig waren. Methylenchlorid wurde als Lösungsmittel gewählt, da sich die Verbindungen in Methylenchlorid gut lösen, und die IV-CT-Banden in polareren Solventien stark hypsochrom verschoben sind, was zu einer Überlagerung mit anderen Banden führt.

Abbildung 4-1 zeigt die Absorptionsspektren der Radikalkationen und der Dikationen von **1**, **8**, **9** und **10** in CH_2Cl_2 , oxidiert mit SbCl_5 . Die Neutralverbindungen zeigen in diesem Bereich ($4000 - 15000 \text{ cm}^{-1}$) keine Absorptionsbanden. Die Spektren der Radikalkationen erhält man wie in Kapitel 3 beschrieben. Die Komproportionierungskonstante K wird mit der Potentialdifferenz $\Delta E = 60 \text{ mV}$, erhalten aus den Cyclovoltammogrammen, berechnet. Hierin besteht eine gewisse Unsicherheit, da diese Potentialdifferenz für eine Methylenchlorid/Leitsalz-Lösung gilt, während ΔE in reinem Methylenchlorid (durch eine geringere Solvenspolarität bzw. Dielektrizitätskonstante verbunden mit einer stärkeren Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren) geringfügig größer sein könnte. Beispielsweise wären die Extinktionskoeffizienten der Radikalbanden bei einer Potentialdifferenz von 80 mV um 14% größer.

⁷⁵ Die Differenz der Oxidationspotentiale ΔE wurde durch digitale Simulation der CVs erhalten.

Die Radikalkationen zeigen jeweils eine intensive IV-CT-Bande, deren Maximum zwischen 6780 cm^{-1} für $\mathbf{8}^+$ und 8500 cm^{-1} für $\mathbf{10}^+$ variiert. Diese Bande geht bei zweifacher Oxidation wieder vollständig zurück. Neben dieser IV-CT-Bande und der für Triarylaminradikalkationen typischen $\pi\text{-}\pi^*$ -Radikalbande⁵⁷ bei etwa 13000 cm^{-1} ist jeweils noch eine dritte Bande vorhanden, die durch einen CT-Übergang von der Brücke zum Triarylamin-Radikalzentrum hervorgerufen wird. Diese Brückenbande liegt bei Energien zwischen 10880 cm^{-1} für $\mathbf{8}^+$ und 12000 cm^{-1} für $\mathbf{10}^+$ und kann für $\mathbf{1}^+$ auch im Absorptionsspektrum des elektrochemisch erzeugten Radikalkations in Kapitel 2 beobachtet werden. Die Spektren der Radikalkationen werden im folgenden simuliert und erlauben eine Auswertung unter Anwendung der generalisierten Mulliken-Hush-Theorie^{7c, d}.

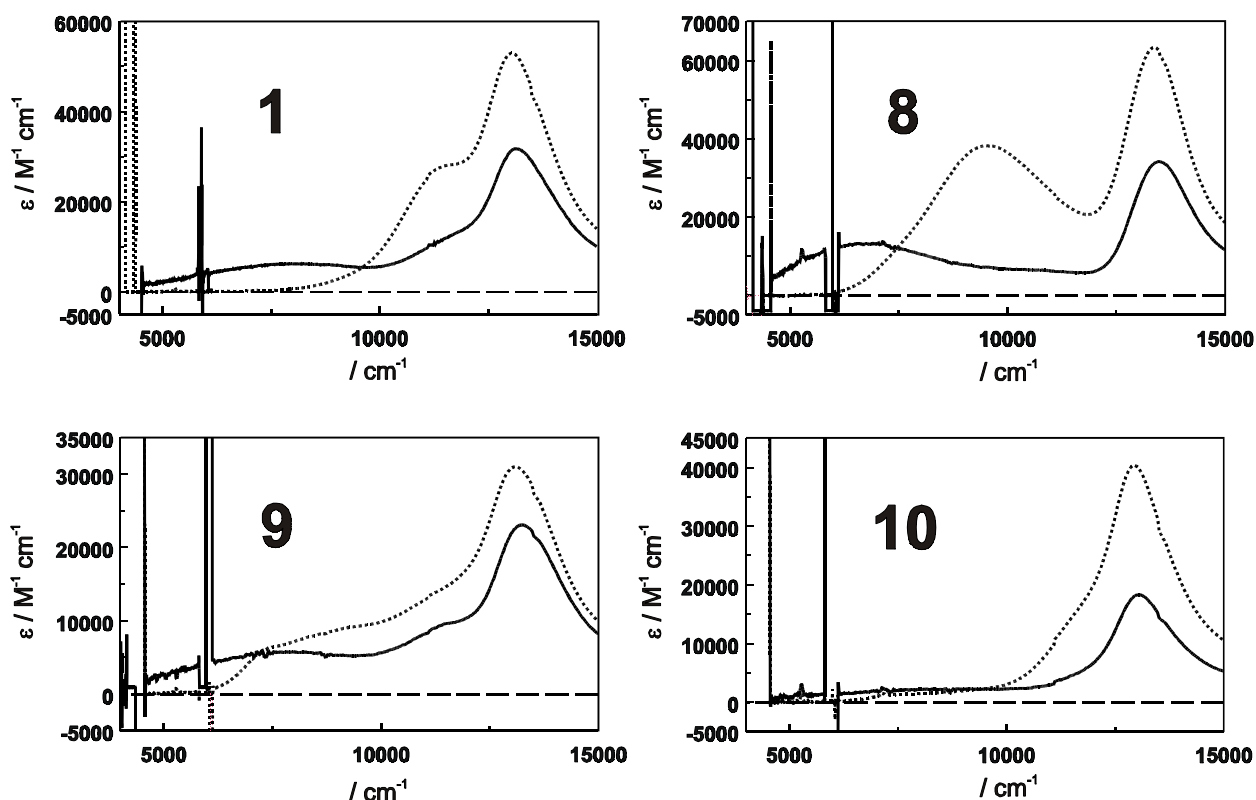


Abbildung 4-1: Absorptionsspektren der Radikalkationen (durchgezogen) und der Dikationen (gepunktet) von **1**, **8**, **9** und **10** in CH_2Cl_2 , oxidiert mit SbCl_5 . Die scharfen Signale bei etwa 6000 cm^{-1} und unter 5000 cm^{-1} sind durch Lösungsmittelabsorption verursacht.

Die Dikationen haben außer der $\pi\text{-}\pi^*$ -Radikalbande im NIR-Bereich noch weitere unstrukturierte breite Banden, wobei jeweils eine Bande in ihrer energetischen Lage der Brückenbande des

Monokationen ähnelt. Da sich jedoch zum Beispiel im Dikation 9^{2+} mindestens drei Banden im NIR-Bereich überlagern, erscheint hier eine weitere Interpretation als zu spekulativ.

4.4 Mulliken-Hush-Analyse der Radikalkationen von 1, 8, 9 und 10

Die Absorptionsspektren von 1^+ , 8^+ , 9^+ und 10^+ werden mit jeweils drei gaußförmigen Banden simuliert, um die Bandenmaxima $\tilde{\nu}_{IV}$ und $\tilde{\nu}_{Br}$ und die Flächen unter der IV-CT- und unter der Brückenbande zu ermitteln (Abbildung 4-2). Hieraus werden nach Gleichung 3 die Übergangsdipolmomente μ_{IV} und μ_{Br} berechnet, diese Werte sind in Tabelle 4-3 aufgeführt.

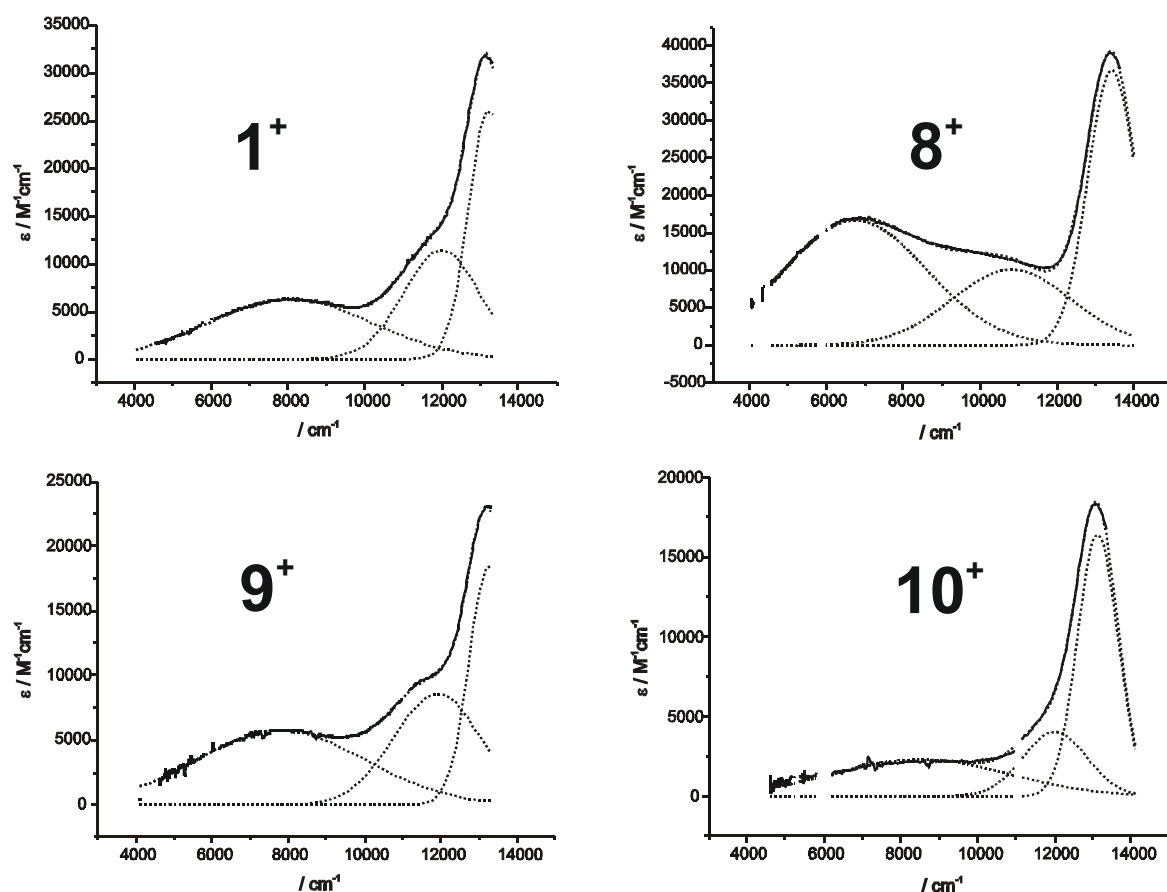


Abbildung 4-2: Die Absorptionsspektren der Radikalkationen von 1, 8, 9 und 10 in Methylenchlorid (durchgezogen) werden mit drei Gaußkurven simuliert (gepunktet).

Bisher wurde das Kopplungsmatrixelement V_{AC} nach dem Zweiniveau-Modell berechnet. Hierbei wurde von zwei (entarteten) diabatischen Zuständen A und C ausgegangen, bei denen die Ladung jeweils an einem der beiden Redoxzentren lokalisiert ist. Um das Kopplungsmatrixelement V_{AC} dieser beiden Zustände mit einem energetisch tiefliegendem Brückenniveau zu berechnen, muß das Zweiniveau-Modell um einen dritten diabatischen Zustand B (Brücke) erweitert werden. Die drei diabatischen Hyperflächen der Zustände A, B und C koppeln zu den adiabatischen Hyperflächen g, i und b für Grund-, IV-CT- und Brückenzustand (Abbildung 4-3).

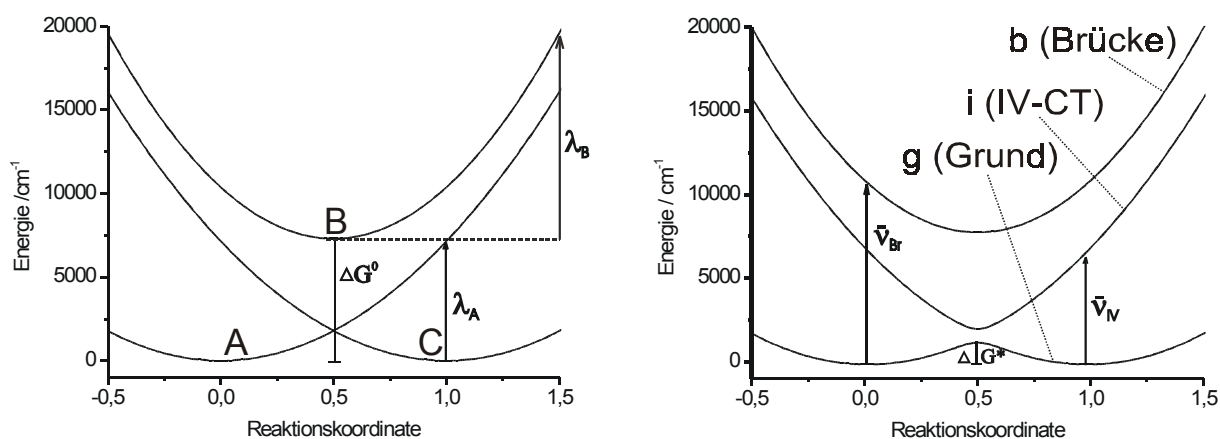


Abbildung 4-3: Die diabatischen Hyperflächen A, B und C (links) koppeln zu den adiabatischen Hyperflächen g, i und b (rechts).

Mit den Übergangsdipolmomenten läßt sich die adiabatische Dipolmatrix μ_{adiab} für drei Energieniveaus aufstellen, Gleichung 16a. Diese Matrix kann durch Subtraktion einer Diagonalmatrix mit gleichen Elementen zur adiabatischen Dipolmatrix μ'_{adiab} umgeformt werden, die neben den Übergangsdipolmomenten nur noch die adiabatischen Dipolmomentdifferenzen $\Delta\mu_{bg}$ und $\Delta\mu_{ig}$ enthält. Die adiabatischen Dipolmomentdifferenzen können als $\Delta\mu_{ig} = e r$ (e: Elementarladung, r: Abstand der Redoxzentren) und $\Delta\mu_{bg} = \frac{1}{2} \Delta\mu_{ig}$ bestimmt werden.

Diese Umformung ist für die weitere Auswertung zulässig, weil dadurch die Eigenvektoren, die im Folgenden berechnet werden müssen, nicht verändert werden. Die Eigenwerte von μ_{adiab} und μ'_{adiab} unterscheiden sich nur um den Wert der Diagonalelemente der subtrahierten Matrix.

$$\mu_{adiab} = \begin{pmatrix} \mu_{gg} & \mu_{gb} & \mu_{gi} \\ \mu_{gb} & \mu_{bb} & \mu_{gb} \\ \mu_{gi} & \mu_{gb} & \mu_{ii} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 16a}$$

$$\mu'_{adiab} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{gb} & \mu_{gi} \\ \mu_{gb} & \Delta\mu_{bg} & \mu_{gb} \\ \mu_{gi} & \mu_{gb} & \Delta\mu_{ig} \end{pmatrix} = \mu_{adiab} - \begin{pmatrix} \mu_{gg} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{gg} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{gg} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 16}$$

Man bestimmt die Eigenvektoren der Dipolmatrix μ_{adiab} bzw. von μ'_{adiab} . Mit den Elementen der normierten Eigenvektoren läßt sich die orthogonale 3×3 Matrix C aufstellen, durch die die adiabatische Dipolmatrix μ'_{adiab} zur diabatischen Dipolmatrix μ_{diab} unitär transformiert (diagonalisiert) werden kann. Es gilt: $\mu_{diab} = C^t \mu'_{adiab} C$ und $C^t C = 1$.

$$\mu_{diab} = \begin{pmatrix} \mu_{AA} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{BB} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{CC} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 17a}$$

Die diabatische Dipolmatrix μ_{diab} enthält die Eigenwerte der adiabatischen Dipolmatrix μ'_{adiab} als Diagonalelemente μ_{AA} , μ_{BB} und μ_{CC} .

In der Literatur^{7c} wird die diabatische Dipolmatrix μ_{diab} oft als umgeformte Matrix μ'_{diab} diskutiert, in der nur Dipolmomentdifferenzen auftreten:

$$\mu'_{diab} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\mu_{BA} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta\mu_{CA} \end{pmatrix} = \mu_{diab} - \begin{pmatrix} \mu_{AA} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{AA} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{AA} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 17}$$

Um die diabatischen Kopplungsmatrixelemente V_{AC} und V_{AB} zu bestimmen, berechnet man die diabatische Energie(Hamilton)matrix H_{diab} aus der adiabatischen Energie(Hamilton)matrix H'_{adiab} durch unitäre Transformation. Hierfür wird die zuvor aufgestellte Matrix C benötigt:

$H_{\text{diab}} = C H_{\text{adiab}} C^t$. Der diabatischen Energie(Hamilton)matrix H_{diab} können dann die diabatischen Kopplungsmatrixelemente V_{AC} und V_{AB} entnommen werden.

Die adiabatische Energie(Hamilton)matrix H_{adiab} läßt sich als H'_{adiab} so formulieren, daß sie als von Null verschiedene Elemente nur die Übergangsenergien $\Delta E_{bg} = \tilde{\nu}_{Br}$ und $\Delta E_{ig} = \tilde{\nu}_{IV}$ enthält:

$$H'_{\text{adiab}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta E_{bg} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta E_{ig} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 18}$$

Der diabatische Energie(Hamilton)matrix H_{diab} , die man auf diese Weise erhält, hat folgende Form:

$$H_{\text{diab}} = \begin{pmatrix} H_{AA} & V_{AB} & V_{AC} \\ V_{AB} & H_{BB} & V_{BC} \\ V_{AC} & V_{BC} & H_{CC} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 19}$$

Die Kopplungsmatrixelemente V_{AC} , V_{AB} und V_{BC} werden auf diese Art für die Verbindungen **1**⁺, **8**⁺, **9**⁺ und **10**⁺ mit $\Delta\mu_{ig} = e r = 92.64 \text{ D}^{76}$ berechnet und sind in Tabelle 4-3 angegeben. Berechnet man V_{AC} mit Gleichung 3 nach dem Zweiniveau-Modell, erhält man vergleichbare Werte (540, 750, 515 und 350 cm^{-1} für **1**, **8**, **9** und **10**). Auch die Kopplung aus der spektroelektrochemischen Messung von **1** in Kapitel 2 liegt mit 500 cm^{-1} im gleichen Bereich. Die Kopplung V_{AB} ist für alle vier Kationen etwa doppelt so groß wie V_{AC} . Dies ist nach dem Zweiniveau-Modell nach Gleichung 2 zu erwarten, da sich der Wert von $e r$ für V_{AB} im Vergleich zu V_{AC} halbiert, während das Produkt aus μ_{iv} und $\tilde{\nu}_{\text{opt}}$ etwa gleich bleibt.

⁷⁶ AM1-berechnet von C. Lambert, siehe Kapitel 2.

Tabelle 4-3: Daten aus der *Mulliken-Hush*-Analyse der Radikalkationen von **1**, **8**, **9** und **10**.

	$\tilde{\nu}_{IV}^a$	$\tilde{\nu}_{Br}^a$	μ_{gi}^b	μ_{gb}^b	λ_A	λ_B	V_{AC}^c	V_{AB}^d	V_{BC}^c	ΔG^0	ΔG^*	k_{th}
	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/D	/D	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/cm ⁻¹	/s ⁻¹
1⁺	8050	12000	6.18	4.66	8400	7450	450	1070	-480	9600	1760	1.8×10^9
8⁺	6780	10880	10.28	5.78	7150	12300	630	1090	-650	7300	1310	1.6×10^{10}
9⁺	7800	11920	6.10	4.37	8050	9500	440	1000	-470	9100	1670	2.8×10^9
10⁺	8500	12000	3.80	2.54	8600	7600	320	620	-220	9950	1870	1.1×10^9
a) ± 150 cm ⁻¹ b) ± 0.3 D c) ± 80 cm ⁻¹ d) ± 30 cm ⁻¹												

Die in Tabelle 4-3 angegebenen Kopplungen V_{AC} , V_{AB} und V_{BC} beziehen sich auf die Energieminimum-Struktur, hier ist $V_{AB} \neq V_{BC}$. Unter der Annahme, daß sich V_{AC} und V_{AB} im Vergleich zu den Werten am Kreuzungspunkt nicht drastisch unterscheiden^{7c}, werden V_{AC} und V_{AB} , sowie $V_{BC} = V_{AB}$ (am Kreuzungspunkt) benötigt, um die Energiehyperflächen mit Gleichung 20 zu berechnen.

$$\begin{pmatrix} V_{AA} - E & V_{AB} & V_{AC} \\ V_{AB} & V_{BB} - E & V_{AB} \\ V_{AC} & V_{AB} & V_{CC} - E \end{pmatrix} = 0 \quad \text{Gl. 20}$$

mit $V_{AA} = \lambda_A x^2$, $V_{BB} = \lambda_B (x + 1/2)^2 + \Delta G^0$ und $V_{CC} = \lambda_C (x + 1)^2$, wobei x die Variable für die Reaktionskoordinate ist.

Die energetische Lage der Brücke ΔG^0 und die Reorganisationsenergien λ_A , λ_B und λ_C sind noch unbestimmt, wobei für entartete Redoxzentren $\lambda_A = \lambda_C$ gilt.

Um die Energien λ_A , λ_B und ΔG^0 für **1⁺**, **8⁺**, **9⁺** und **10⁺** numerisch zu ermitteln, werden die experimentellen Spektren folgendermaßen simuliert: Die Form und die energetische Lage der IV-CT- und der Brückenbande können berechnet werden, indem die Energiedifferenz zwischen dritter und erster bzw. zwischen zweiter und erster adiabatischer Hyperfläche entsprechend einer Boltzmann-Verteilung um das Minimum der ersten adiabatischen Hyperfläche (der Hyperfläche des Grundzustandes) gewichtet wird. Dabei werden λ_A , λ_B und ΔG^0 so lange variiert, bis das berechnete Spektrum mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt. Da die berechneten

Banden aufgrund der Boltzmann-Verteilung eine maximale Extinktion von Eins haben, werden sie mit dem experimentell bestimmten Extinktionskoeffizienten multipliziert, wodurch ein besserer Vergleich der Banden möglich ist. Abbildung 4-4 zeigt die Übereinstimmung dieser berechneten Banden (gepunktet) mit den experimentellen Banden (durchgezogen), die durch Gauß-Simulation der Absorptionsspektren erhalten wurden (Abbildung 4-2). Bei mehrfachen unabhängigen Simulationen desselben Spektrums können nur geringfügige Abweichungen in den resultierenden Energien auftreten, die Variationsbreite liegt hierbei unter 3 %.

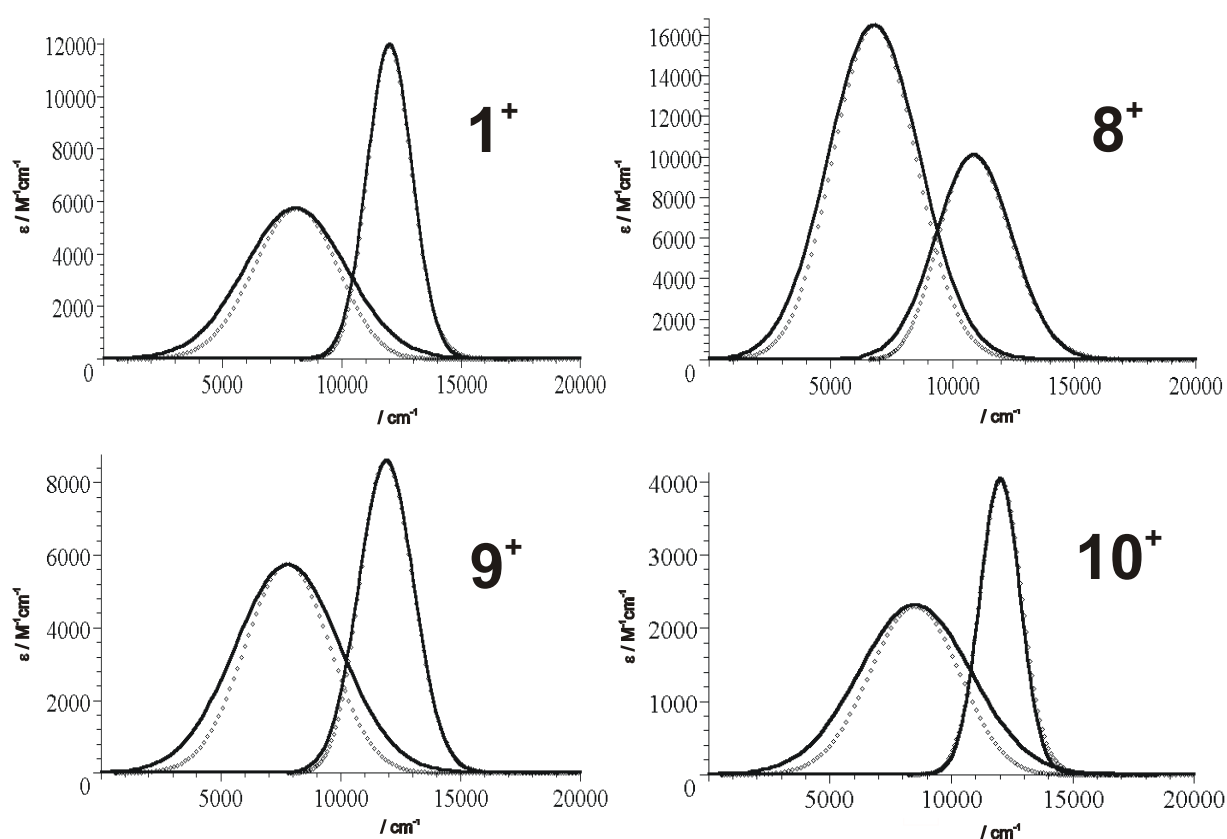


Abbildung 4-4: Experimentelle Banden (durchgezogen) und berechnete Banden (gepunktet) für die Kationen 1^+ , 8^+ , 9^+ und 10^+ .

Die Halbwertsbreite der experimentellen Banden (d. h. der Banden, die, wie in Abbildung 4-2 gezeigt, das experimentelle Spektrum simulieren) ist etwas größer als die Halbwertsbreite der berechneten Banden, die der Halbwertsbreite am „High Temperature Limit“ $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$ entspricht. Dies ist zu erwarten, da diese Beobachtung auch für die IV-CT-Banden der anderen bisher vermessenen Triarylamin-Verbindungen gemacht wurde.

Die erhaltenen Werte für λ_A , λ_B , ΔG^0 und ΔG^* sind in Tabelle 4-3 angegeben. Abbildung 4-3 zeigt die diabatischen und adiabatischen Hyperflächen für 8^+ mit den Energien aus Tabelle 4-3. Diese Hyperflächen wurden mit etwa 200 Werten für die Reaktionskoordinate x berechnet. Die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Elektronentransfers k_{th} wird für 1^+ , 8^+ , 9^+ und 10^+ nach Gleichung 6 berechnet (Tabelle 4-3). Für v_n wird der Wert von $9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ aus Kapitel 2 verwendet. Die Geschwindigkeitskonstanten variieren von 1.1×10^9 für 10^+ bis zu 1.6×10^{10} für 8^+ und umfassen somit den Bereich einer Größenordnung. Die elektronenreiche 2,5-Dimethoxyphenylen-Brücke in 8^+ begünstigt den Elektronentransfer nachhaltig.

Dagegen macht sich der Unterschied einer vollen zu einer leeren Krone in 10^+ bzw. in 9^+ nur durch einen Faktor von Drei zugunsten von 9^+ bemerkbar.

Erstaunlich ist, daß eine Variation des Brückensystems sich relativ stark auf die Reorganisationsenergie der Triarylamin-Redoxzentren auswirkt, da λ_A für 8^+ nur 7150 cm^{-1} , für 10^+ dagegen 8600 cm^{-1} beträgt. Deshalb wurde im Folgenden untersucht, welchen Anteil an diesen stark unterschiedlichen Werten die innere- bzw. die äußere Reorganisationsenergie hat.

4.5 Reorganisationsenergien

Die Aufteilung der Reorganisationsenergie in einen inneren und einen äußeren Anteil wurde für 1^+ , 8^+ , 9^+ und 10^+ (analog zu Kapitel 2) durch eine Auftragung der IV-CT-Bandenmaxima gegen die Dimroth-Reichardt-Parameter für Methylenchlorid und Acetonitril bestimmt.³⁴ Durch Extrapolation dieser Werte bis zur Gasphase erhält man die innere Reorganisationsenergie λ_v . Für diese Analyse werden direkt die Bandenmaxima der IV-CT-Banden verwendet, die nach dem Zwei-Niveau-Modell den Reorganisationsenergien entsprechen. Um die Bandenmaxima in Acetonitril zu erhalten, wurden geringe Mengen der Verbindungen **1**, **8**, **9** und **10**, wie bereits zuvor für Methylenchlorid beschrieben, in Acetonitril mit SbCl_5 zum Monokation oxidiert. Da sich die Verbindungen **1**, **8**, **9** und **10** in Acetonitril nur schlecht lösen und die durch Oxidation erhaltenen Spektren zum Teil nicht langzeitstabil sind, wurden die Oxidationen nur soweit durchgeführt, wie es für die Bestimmung der Bandenmaxima notwendig ist. Die dabei erhaltenen IV-CT-Banden sind so stark hypsochrom verschoben, daß sie stark mit Brücken- und Radikalbanden überlappen (Abbildung 4-5). Die Maxima dieser Banden lassen sich deshalb nur unter der Annahme simulieren, daß das Verhältnis der Flächen unter IV-CT- und Brückenbande zueinander in beiden Solventien etwa gleich groß ist. Hierdurch ist eine gewisse Unsicherheit gegeben, allerdings handelt es sich bei dieser Bestimmung der Reorganisationsenergien durch die

Dimroth-Reichardt-Parameter nur um eine grobe Abschätzung. Die Bandenmaxima der IV-CT-Banden $\tilde{\nu}_{\text{opt}} = \lambda$ in CH_2Cl_2 und in MeCN sowie die inneren Reorganisationsenergien λ_{v} und die Solvensreorganisationsenergien λ_{s} sind für 1^+ , 8^+ , 9^+ und 10^+ in Tabelle 4-4 angegeben.

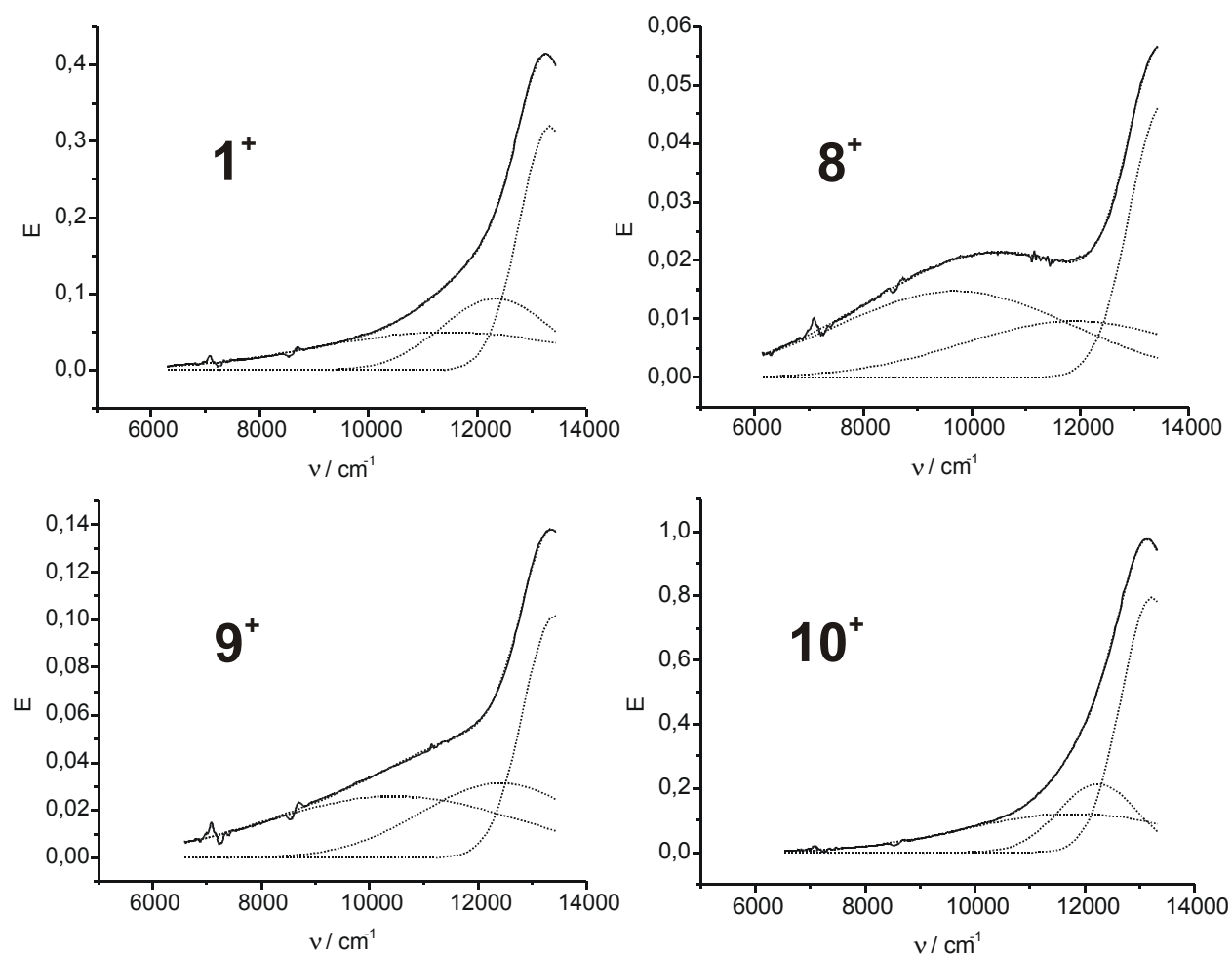


Abbildung 4-5: Die Absorptionsspektren der Radikalkationen von **1**, **8**, **9** und **10** in Acetonitril (durchgezogen) werden mit drei Gaußkurven simuliert (gepunktet).

Tabelle 4-4: Reorganisationsenergien der Kationen 1^+ , 8^+ , 9^+ und 10^+ .

	$\tilde{\nu}_{\text{opt}} / \text{cm}^{-1}$ in CH_2Cl_2	$\tilde{\nu}_{\text{opt}} / \text{cm}^{-1}$ in MeCN	$\lambda_{\text{v}} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{s}}, (\text{CH}_2\text{Cl}_2) / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{s}}, (\text{MeCN}) / \text{cm}^{-1}$
1⁺	8050	11400	4700	3350	6700
8⁺	6775	9700	3850	2930	5850
9⁺	7800	10500	5100	2700	5400
10⁺	8600	11800	5200	3400	6600

Die innere Reorganisationsenergie λ_v ist in $\mathbf{8}^+$ mit 3850 cm^{-1} am geringsten, in $\mathbf{1}^+$ mit 4700 cm^{-1} deutlich größer und in $\mathbf{9}^+$ und $\mathbf{10}^+$ mit $5100\text{- bzw. }5200\text{ cm}^{-1}$ am höchsten. Diese Zunahme um über 1000 cm^{-1} ist so deutlich, daß sie nicht durch eine Ungenauigkeit in der Auswertung verursacht worden sein kann. Dagegen haben $\mathbf{9}^+$ und $\mathbf{10}^+$ etwa den gleichen Wert für λ_v da ein Unterschied von 100 cm^{-1} im Rahmen der Fehlergrenze liegt. Eine Variation der Seitengruppen der Brücke hat einen starken Einfluß auf die innere Reorganisationsenergie der Triarylamin-Redoxzentren. Dagegen wirkt sich die Besetzung der Krone in $\mathbf{10}^+$ im Vergleich zu $\mathbf{9}^+$ ($5200\text{- bzw. }5100\text{ cm}^{-1}$) praktisch überhaupt nicht auf die innere-, sondern nur auf die äußere Reorganisationsenergie aus.

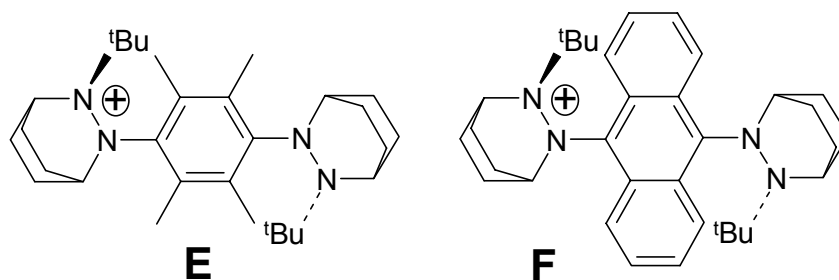
Die energetische Lage der Brückenbande ändert sich beim Übergang von CH_2Cl_2 zu Acetonitril nur wenig, die Maxima liegen in Acetonitril für $\mathbf{1}^+$, $\mathbf{8}^+$, $\mathbf{9}^+$ und $\mathbf{10}^+$ bei 12300 cm^{-1} , 11900 cm^{-1} , 12400 cm^{-1} und 12200 cm^{-1} . Allerdings entsprechen sie nicht direkt der Reorganisationsenergie der Oxidation des Brückenzustandes, deshalb ist hier auch kein starker hypsochromer Shift zu erwarten.

4.6 Diskussion

Die energetische Lage des Brückengerüsts, das aus einer 1,4-Diethinylphenylengruppe besteht, wurde durch Anfügen von Seitengruppen am Phenylring in den Kationen $\mathbf{1}^+$, $\mathbf{8}^+$, $\mathbf{9}^+$ und $\mathbf{10}^+$ variiert. Dadurch läßt sich die Geschwindigkeitskonstante des intramolekularen thermischen Elektronentransfers um einen Faktor von 10 modifizieren. Die höchste Elektronentransfer-Geschwindigkeit findet man in Verbindung $\mathbf{8}^+$, die mit einer Dimethoxy-substituierten Brücke das elektronenreichste Brückensystem besitzt. Vergleichsweise gering ist der Unterschied einer vollen zu einer leeren Krone in $\mathbf{10}^+$ bzw. in $\mathbf{9}^+$. Die energetische Lage der Brücke differiert nahezu um 30 % ($\Delta G^0(\mathbf{8}^+) = 7300\text{ cm}^{-1}$, $\Delta G^0(\mathbf{10}^+) = 9950\text{ cm}^{-1}$). Daß die Kopplung V_{AB} etwa doppelt so groß ist wie V_{AC} , entspricht den Erwartungen. Die Reorganisationsenergien der Brücken variieren um ca. 5000 cm^{-1} , was bei derart unterschiedlichen Brückenmolekülen nicht weiter verwundert. Erstaunlich ist dagegen die deutliche Differenz in der inneren Reorganisationsenergie der Redoxzentren von 1350 cm^{-1} zwischen $\mathbf{8}^+$ und $\mathbf{10}^+$, zumal diese nicht direkt sondern jeweils über einen Acetylen-Spacer mit der sich ändernden Phenyl-Einheit der Brücke verknüpft sind.

Von *S. F. Nelsen et al.* wurden die Verbindungen **E** und **F** untersucht. ESR-spektroskopische Messungen in Aceton ergaben, daß Verbindung **F** bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ eine um den Faktor 150 höhere

Elektronentransfer-Geschwindigkeit hat als **E**. Die IV-CT-Bande von **E** wurde nach dem Zweiniveau-Modell ausgewertet ($\lambda = 14100 \text{ cm}^{-1}$, $V = 1150 \text{ cm}^{-1}$ in Acetonitril).



Verbindung **F** zeigt zwei Brückenbanden. Eine Analyse der IV-CT-Bande von **F** war nicht möglich, da diese Bande vermutlich von den Brückenbanden überlagert ist. Überraschend ist, daß die energetische Lage einer der Brückenbanden niedriger sein soll als die der IV-CT-Bande⁷⁷. Die Energie der Anthracen-Brücke in **F** wird auf $\Delta G^0 = 2270 \text{ cm}^{-1}$ geschätzt, wobei der Elektronentransfer noch über einen Superaustausch-Mechanismus funktioniert.

Allerdings ist die energetische Barriere in **F** wesentlich stärker abgeflacht als in **8⁺**. Um von einem Superaustausch- zu einem Hopping-Mechanismus (d. h., daß ein weiteres Minimum in der Potentialfläche des Grundzustandes vorhanden ist) überzugehen, muß die energetische Lage der Brücke in Abhängigkeit von den Kopplungs- und Reorganisationsenergien ungefähr auf Werte unter 1000 cm^{-1} abgesenkt werden, wie in Abbildung 4-6 gezeigt.

⁷⁷ Diese Vermutung muß in Frage gestellt werden, da die Autoren davon ausgehen, daß die energetische Lage der IV-CT-Bande von **F** mit der von **E** vergleichbar ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Absorptionsmaxima der IV-CT-Banden von **1⁺**, **8⁺**, **9⁺** und **10⁺** in Abhängigkeit von der Brücke stark variieren.

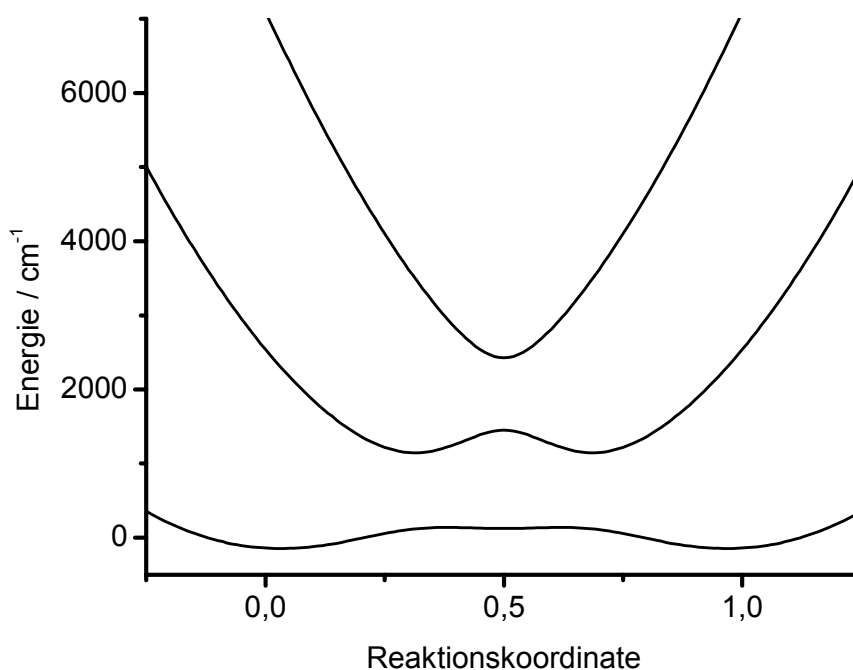


Abbildung 4-6: Hyperflächen bei energetisch tief liegender Brücke: $\Delta G^0 = 500 \text{ cm}^{-1}$,
 $V_{AB} = 600 \text{ cm}^{-1}$, $V_{AC} = 300 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_B = 8000 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_A = 7000 \text{ cm}^{-1}$.

Festzuhalten bleibt, daß durch die Antracen-Brücke in **F** eine deutliche Steigerung in der Elektronentransfer-Geschwindigkeit im Vergleich zu der ohnehin schon elektronenreichen Tetramethylphenylen-Brücke in **E** erzielt wird. Hier stellt sich die Frage, ob durch die Verwendung elektronenreicherer Brückenmoleküle die Elektronentransfer-Geschwindigkeit in Triarylamin-Verbindungen analog zu **1**⁺, **8**⁺, **9**⁺ und **10**⁺ noch einmal deutlich gesteigert werden kann. Sollte es durch elektronenreichere Brücken möglich sein, die energetische Lage der Brücke signifikant abzusenken, könnte ein drittes lokales Minimum in der adiabatischen Hyperfläche des Grundzustandes entstehen (Abbildung 4-6). Ein Elektronentransfer zwischen den entarteten Triarylredoxzentren würde dann über einen „Hopping“-Mechanismus ablaufen.

Untersuchungen, die sich mit dieser Fragestellung beschäftigen, werden derzeit von *Jürgen Schelter* durchgeführt.

5 Elektronentransfer über Wasserstoffbrücken

Carbonsäuren können im Festkörper und in apolaren Lösungsmitteln als Dimere vorliegen, wobei jeweils zwei Monomere über Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxygruppen miteinander verbunden sind⁷⁸ (Abbildung 5-1). Um zu untersuchen, ob über diese Wasserstoffbrückenbindungen ein Elektronentransfer vermittelt werden kann^{1a}, sollte die Carbonsäure **11**, die ein Triarylamin-Redoxzentrum in *para*-Position zur Carboxygruppe enthält, hergestellt und elektrochemisch vermessen werden.

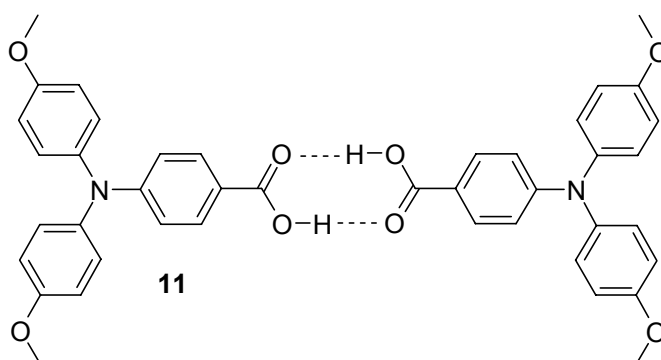
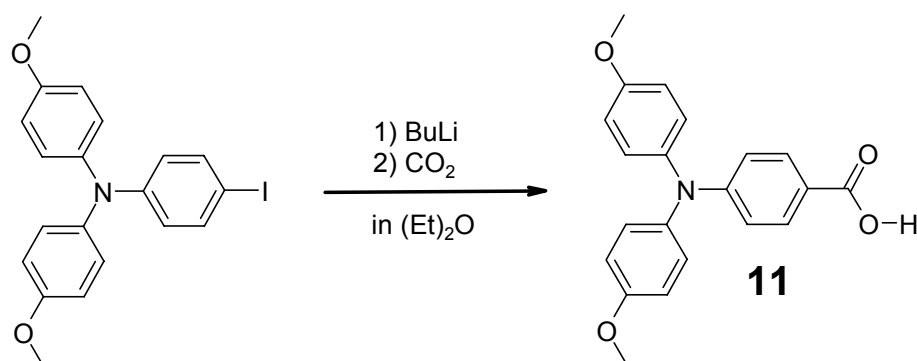


Abbildung 5-1: Die Carbonsäure **11** sollte in apolaren Lösungsmitteln als Dimer vorliegen. Durch Oxidation eines der beiden Redoxzentren könnte ein Elektronentransferprozess ermöglicht werden.

⁷⁸ a) O. Struck, W. Verboom, W. J. J. Wilbert, A. L. Speck, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 223.
b) T. Loerting, K. R. Liedl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12595.
c) A. Heuer, U. Haeberlen, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4201.

5.1 Synthese

N,N-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-iodophenyl)amin wurde lithiiert und mit CO₂ umgesetzt. Die Absorptionsmaxima von **11** liegen bei 334 nm ($\epsilon = 19100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) in CH₂Cl₂ und bei 340 nm ($\epsilon = 17600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) in Toluol.



5.2 Elektrochemische Untersuchungen

5.2.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme von **11** zeigen sowohl in Acetonitril als auch in CH₂Cl₂ bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten nur eine reversible Oxidation, die Halbstufenpotentiale gegen Fc/Fc⁺ liegen bei $E_{1/2} = 410 \text{ mV}$ mit einer Peakseparation von 60 mV in Acetonitril und bei $E_{1/2} = 390 \text{ mV}$ mit einer Peakseparation von 75 mV in CH₂Cl₂. Diese Ergebnisse sprechen gegen das Vorliegen von Dimeren, da ansonsten eine zweite Oxidation oder zumindest eine größere Peakseparation auf die Existenz von Dimeren hindeuten würden. Allerdings ist Acetonitril im Gegensatz zu CH₂Cl₂ ein sehr polares Solvens, in dem die Bildung von Dimeren eher unwahrscheinlich ist.

5.2.2 Spektroelektrochemie

Verbindung **11** wurde in CH₂Cl₂ mit TBAHFP als Leitsalz spektroelektrochemisch vermessen. Als langwelligste Bande wird das Herauswachsen einer für Triaralaminradikale typischen Radikalbande bei 786 nm detektiert⁵⁷. Nach Rückreduktion wurde das Ausgangsspektrum wieder erhalten. Das Fehlen einer langwelligeren Bande bestätigt die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie.

Unpolarere Lösungsmittel wie Toluol, die die Bildung von Dimeren stärker begünstigen könnten, eignen sich nicht für elektrochemische Messungen, deshalb bleibt in unpolaren Solventien nur die Möglichkeit, **11** chemisch zu oxidieren.

5.3 Chemische Oxidation von **11**

11 wurde in Toluol durch Titration mit einer Lösung von SbCl_5 in CH_2Cl_2 schrittweise chemisch oxidiert. Auch hierbei traten neben der Triarylaminradikalbande mit einem Maximum bei 800 nm keine weiteren langwelligen Banden auf. Eine Oxidation von **11** in aliphatischen unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan ist leider nicht möglich, da **11** darin unlöslich ist.

5.4 Diskussion

Verbindung **11** zeigt in Acetonitril und in CH_2Cl_2 elektrochemisch völlig reversibles Verhalten, nichts deutet auf die Bildung von Dimeren hin. Eventuell könnte die Löslichkeit von **11** durch Austausch der Methoxy- durch längerkettige Alkoxygruppen verbessert werden, um dann **11** in Hexan chemisch oxidieren zu können.

6 Elektronentransferprozesse in einem mehrdimensionalen Phosphoniumsalz

Die meisten bisher untersuchten gemischtvalenten Verbindungen sind lineare Systeme. In der Natur gibt es aber auch mehrdimensionale Elektronentransfersysteme, eines der prominentesten Beispiele ist das photosynthetische Reaktionszentrum des Purpurbakteriums *Rhodospseudomonas viridis*⁷⁹. Hier stellt sich grundsätzlich die Frage, ob- bzw. unter welchen strukturellen Voraussetzungen mehrdimensionale Elektronentransferprozesse auftreten können. Alternativ können sich diese Übergänge aus mehreren eindimensionalen Elektronentransferprozessen zusammensetzen.

An mehrdimensionalen Triarylamin-Verbindungen^{33, 34}, Dendrimeren^{46b, 80} und Polymeren^{46a} lassen sich interessante Redox- und Elektronentransfer-Eigenschaften beobachten. Außerdem eignet sich diese Verbindungsklasse für Anwendungen als Lochleiter^{45, 81}. High-Spin-Zustände in Di- und Polyradikalen^{46, 50} (häufig beobachtet bei *meta*-verknüpften Redoxzentren) sind eine notwendige Voraussetzung, um sich im Festkörper eine ferromagnetische Fernkopplung zwischen den Elektronenspins erhoffen zu können.

Deshalb sollten Elektronentransferprozesse in mehrdimensionalen Triarylamin-Verbindungen untersucht werden. Hierfür wurde zunächst das Tetraphenylmethanderivat **12** mit vier entarteten Redoxzentren synthetisiert. Diese Verbindung erwies sich leider elektrochemisch als nicht reversibel. Entsprechende Beobachtungen wurden auch von *T. J. J. Müller et al.* an Tetrakis[4-(*N,N*-dimethylaminophenyl)]methan gemacht. Hier konnte Kristallviolett als ein Produkt der bei der elektrochemischen Oxidation aufgetretenen Folgereaktion nachgewiesen werden⁸². Deshalb wurde das Phosphoniumsalz **13** hergestellt, das sich als elektrochemisch reversibel herausstellte.

⁷⁹ a) R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 849.

b) J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 872.

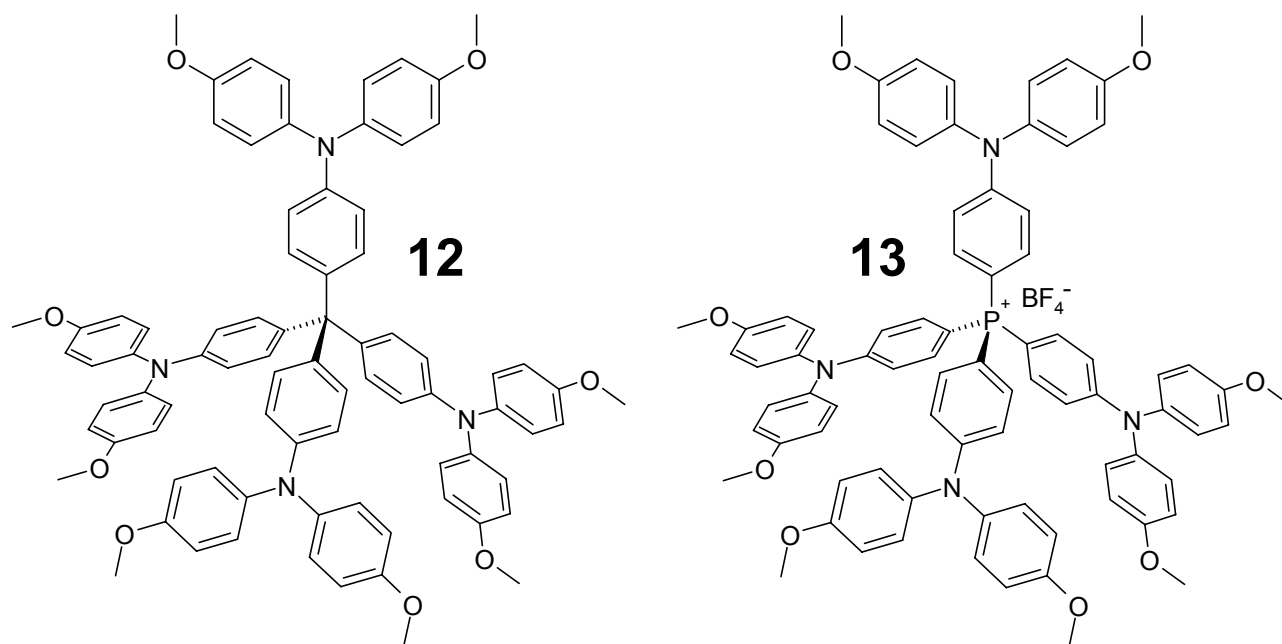
⁸⁰ T. D. Selby, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12155.

⁸¹ a) F. Würthner, H.-W. Schmidt, F. Haubner DE **1996**-19643097.

b) J. Shi, C. H. Chen, S. A. Van Slyke, C. W. Tang, US **1996**-5554450.

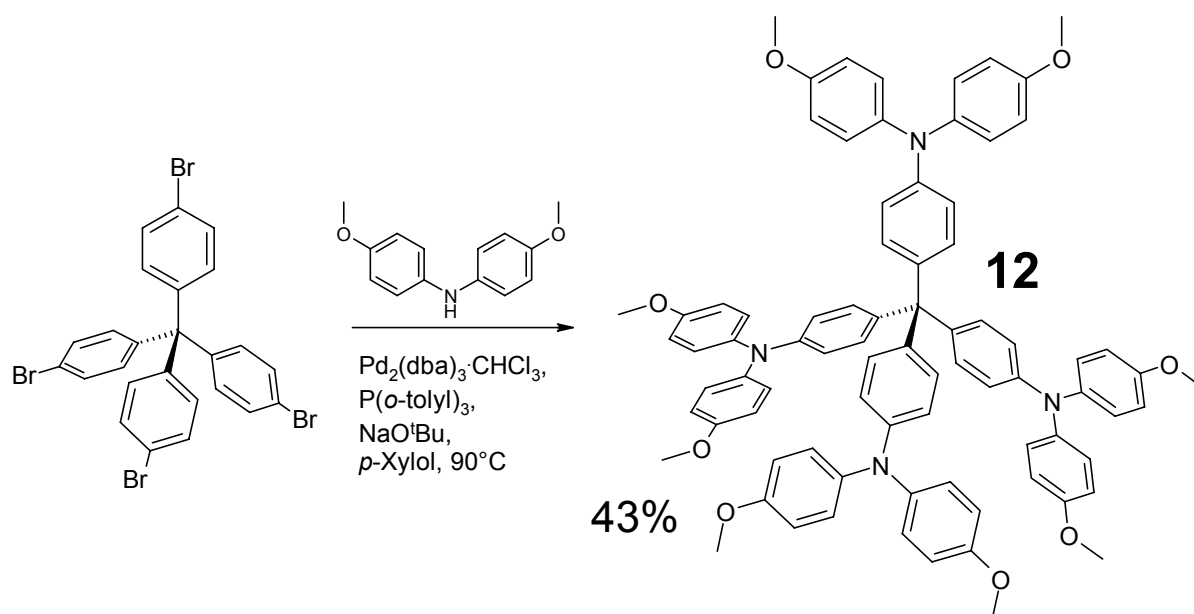
c) S. Yohta, O. Teruyuki, H. Mitsuru, S. Shogo, T. Tetsuo, A. Chihaya, US **1990**-511407.

⁸² Persönliche Mitteilung von Prof. *T. J. J. Müller*.

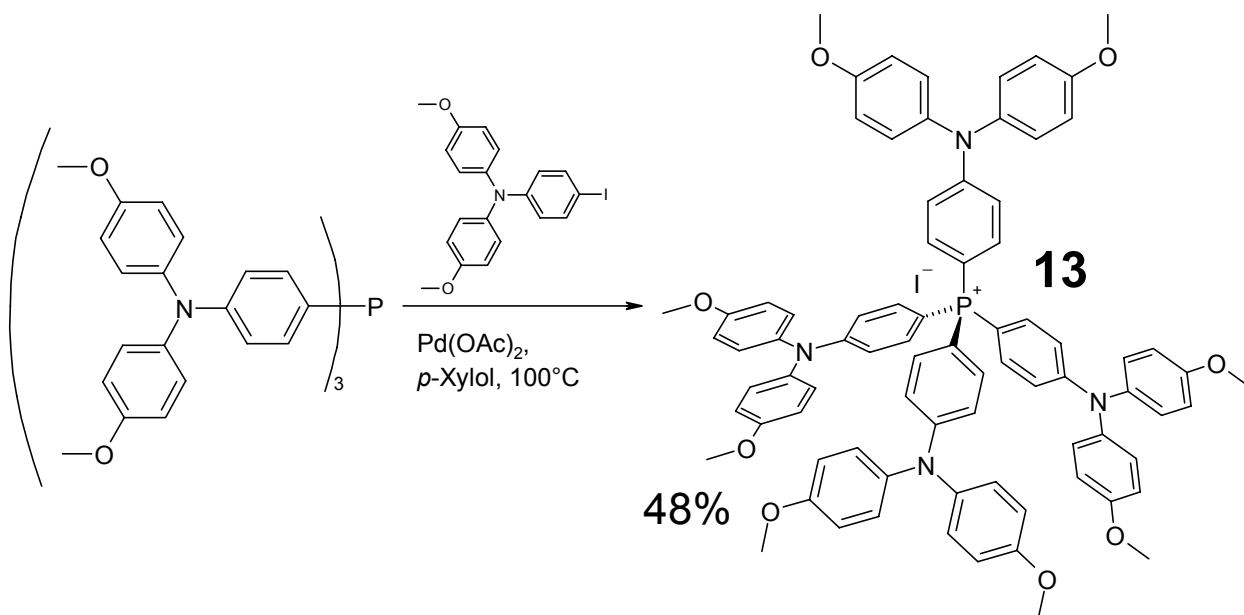


6.1 Synthese

Die Synthese von **12** erfolgte durch Hartwig-Kupplung von Tetra(4-bromphenyl)methan mit *N,N*-Di-(4-methoxyphenyl)amin.



Verbindung **13** wurde durch Palladium-katalysierte Reaktion von *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-iodphenyl)amin mit Triphenylphosphin erhalten. Anschließend wurde das Gegenion gegen BF_4^- ausgetauscht.



6.2 Röntgenstruktur von **13**

Bevor die Elektronentransferprozesse in **13** analysiert werden können, muß zunächst die Symmetrie von **13** diskutiert werden. Hierzu konnte ein Kristall aus einer Methylenchlorid/Methanol-Mischung gezüchtet werden, der eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichte (Abbildung 6-1). Verbindung **13** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$, wobei das Kation des Salzes, das im Folgenden als **13K** bezeichnet wird, S_4 -symmetrisch ist, wie in Abbildung 6-2 verdeutlicht wird. Obwohl die N-Atome in **13K** tetraedrisch um das zentrale P-Atom angeordnet sind, ist **13K** nicht tetraedrisch, da durch die propellerartige Anordnung der Triarylaminbausteine die C_3 -Achsen zerstört werden, die für T-Symmetrie notwendig wären. Für die Elektronentransferprozesse ist jedoch hauptsächlich die relative Orientierung der zweifach besetzten n-Orbitale an den N-Atomen der Triarylredoxzentren von Bedeutung. Der N-N-Abstand beträgt $4 \times 9.45 \text{ \AA}$ und $2 \times 10.27 \text{ \AA}$, wodurch sich ein mittlerer Abstand zwischen den Redoxzentren von 9.72 \AA ergibt.

Wenn **13K** einfach oder dreifach oxidiert wird, haben die entstandenen Kationen C_1 -Symmetrie. Bei zweifacher Oxidation von **13K** hat das dadurch entstandene Trikation **13K**²⁺ C_2 -Symmetrie. Da die strukturellen Veränderungen eines Triarylamin-Redoxzentrums eher gering sind, wie sich in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt hat, kann für alle Kationen näherungsweise S_4 -Symmetrie angenommen werden. Weiterhin wird für die Geometrie der Elektronentransferachsen

T-Symmetrie angenommen. Diese Annahme konnte durch quantenmechanische Rechnungen von *C. Lambert* gestützt werden.

Die Phenylenringe zwischen den N-Atomen und dem zentralen P-Atomen zeigen eine Bindungslängendifferenz hin zu einer chinoiden Struktur, die durch den push-pull-Charakter der Verbindung verursacht wird.

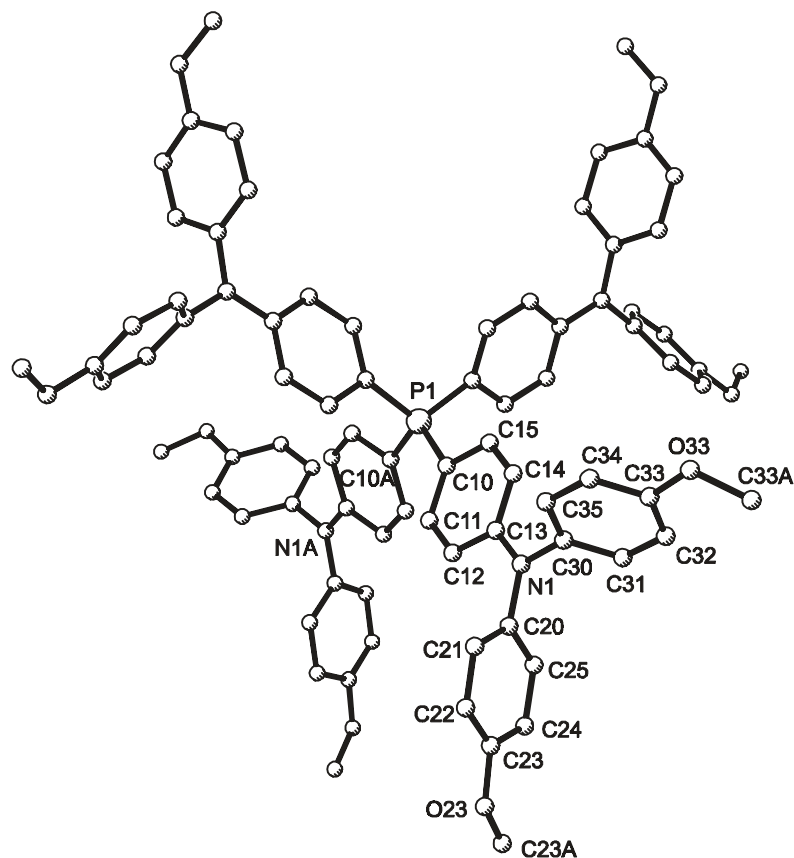
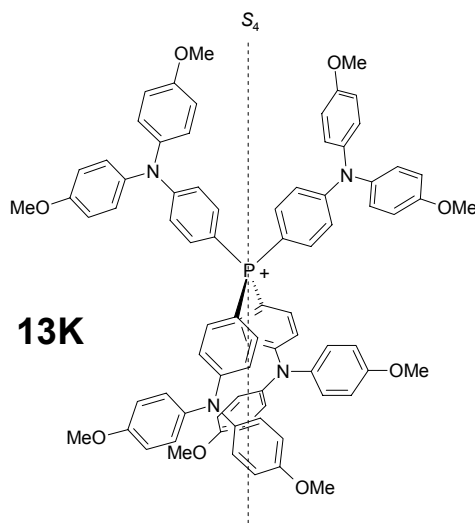


Abbildung 6-1: Röntgenstruktur von 13. Das Anion und die H-Atome wurden nicht mit abgebildet.

Abbildung 6-2: S_4 -Achse in **13K**.

6.3 Elektrochemie

6.3.1 Cyclovoltammetrie

Das Cyclovoltammogramm von **13K** in Methylenchlorid bei 0.1 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP) zeigt eine unaufgelöste Welle für die vierfache Oxidation zum Pentakation **13K**⁴⁺ (Abbildung 6-10). Durch eine Simulation des Cyclovoltammogramms erhält man die Halbstufenpotentiale der vier Oxidationen, die in Tabelle 6-1 angegeben sind. Die simulierten Potentiale weichen von den Potentialen bzw. Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Oxidationen ab, die man theoretisch erwarten würde, wenn keine Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren vorhanden wäre.

Tabelle 6-1: Redoxpotentiale der Oxidationen von **13K** vs. Fc/Fc^+ . Die simulierten Halbstufenpotentiale der CV-Messung weichen von theoretischen Werten ohne Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren ab.

E_m	$E_{1/2}(\text{digitale Simulation})^a / \text{mV}$	$E_{1/2} (\text{theor. ohne Wechselw.}) / \text{mV}$
$E_1 [\mathbf{13K}/\mathbf{13K}^+]$	0.438	0.449
$E_2 [\mathbf{13K}^+/\mathbf{13K}^{2+}]$	0.473	0.475
$E_3 [\mathbf{13K}^{2+}/\mathbf{13K}^{3+}]$	0.486	0.495
$E_4 [\mathbf{13K}^{3+}/\mathbf{13K}^{4+}]$	0.541	0.521

a) $\pm 2 \text{ mV}$

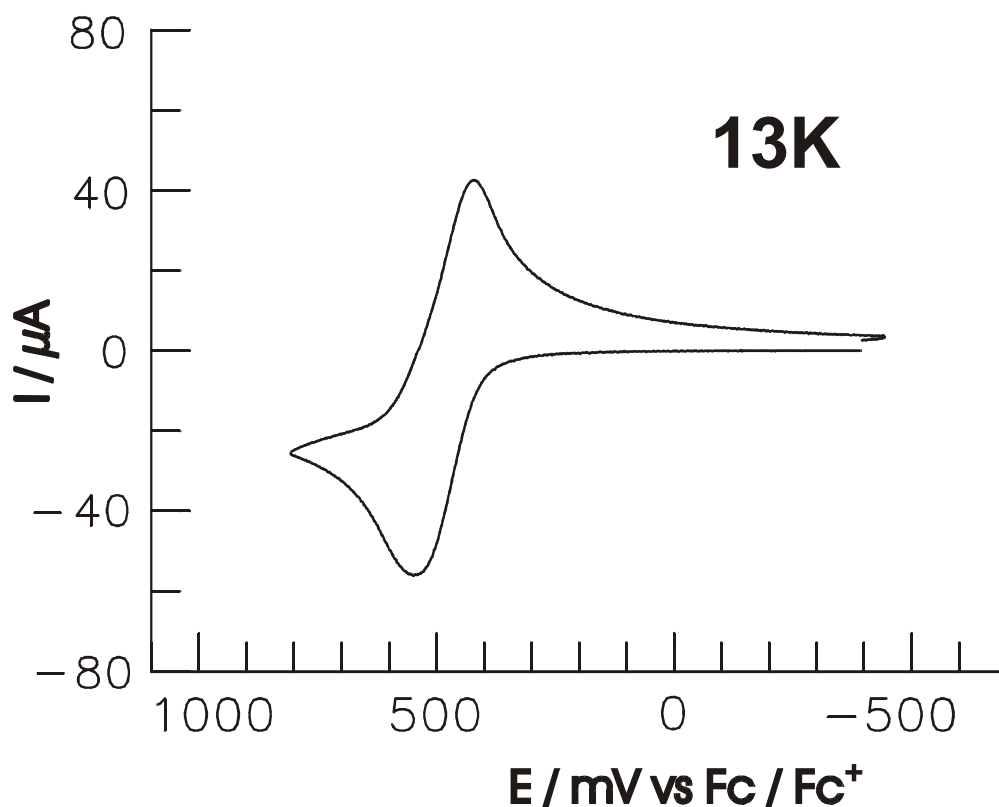


Abbildung 6-10: Experimentelles Cyclovoltammogramm von **13K** in Methylenchlorid.

6.3.2 Spektroelektrochemie

Während der Oxidation von **13K**⁺ in Methylenchlorid bei 0.1 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP) wächst bei etwa 12500 cm⁻¹ (800 nm) eine für Triarylaminradikale charakteristische Bande heraus⁵⁷, die bis zur vollständigen Oxidation von **13K**⁺ zu **13K**⁴⁺ stetig anwächst. Die Spektren der Radikalkationen **13K**⁺, **13K**²⁺ und **13K**³⁺ zeigen darüberhinaus eine intensitätsschwache breite unstrukturierte Bande mit einem Maximum bei etwa 11800 cm⁻¹ (850 nm), die einem IV-CT-Übergang zugeschrieben wird. Diese Bande geht bei Oxidation zum Pentakation **13K**⁴⁺ wieder vollständig zurück.

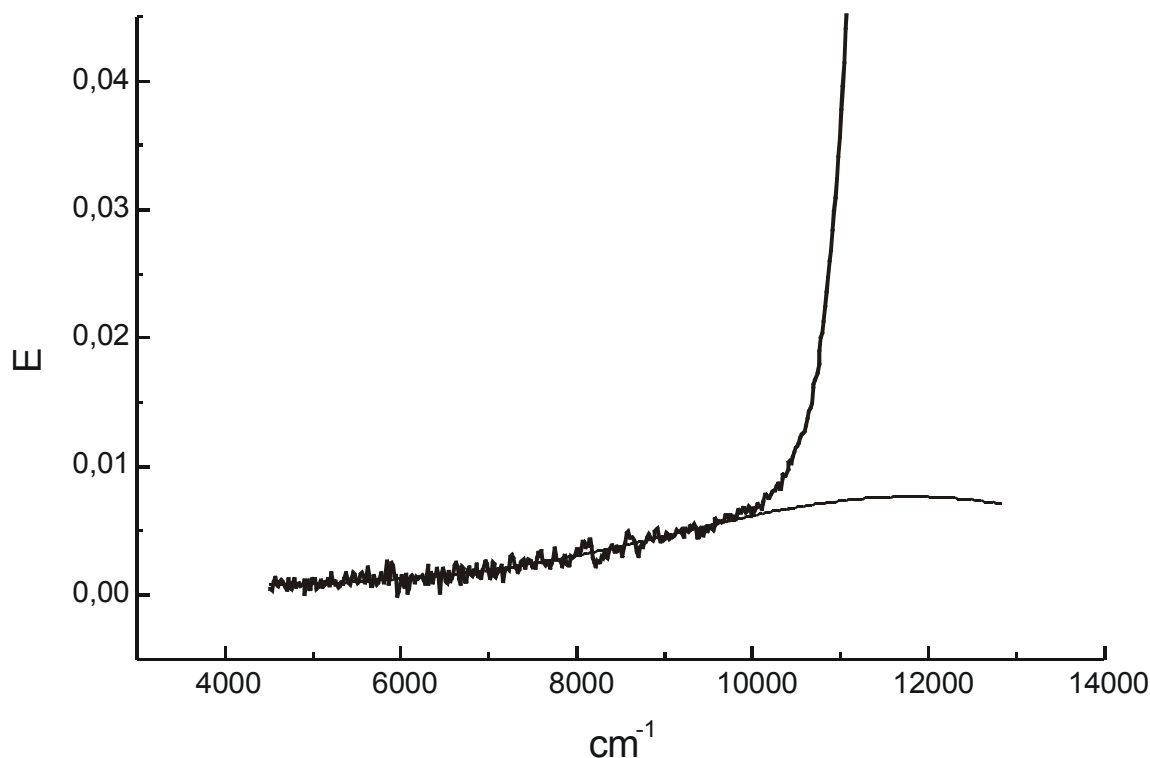


Abbildung 6-11: IV-CT-Bande der Oxidation von $\mathbf{13K}^+$, simuliert mit einer Gaußkurve.

6.4 Reorganisationsenergie

Das Maximum der IV-CT-Bande entspricht den Reorganisationsenergien der drei Kationen: $\tilde{\nu}_{\text{max}} = \lambda = 11800 \text{ cm}^{-1}$. Diese sind deutlich höher als die Reorganisationsenergien der in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Triarylamin-Verbindungen (ca. $5500\text{-}9500 \text{ cm}^{-1}$). In welchem Maß hierfür die Solvensreorganisationsenergie verantwortlich ist, kann wegen der schlechten Löslichkeit von $\mathbf{13K}$ nicht durch lösungsmittelabhängige Messungen festgestellt werden. Außerdem wäre in polaren Solventien ein hypsochromer Shift der IV-CT-Bande zu erwarten, der zu einer noch stärkeren Überlagerung mit der Radikalbande bei 800 nm führen würde. Es ist denkbar, daß die mehrdimensionale verzweigte Geometrie eine höhere Reorganisationsenergie bedingt. Auch könnten Ionenpaar-Effekte für die höhere Reorganisationsenergie verantwortlich sein. Dagegen spricht aber, daß sich die Kationen $\mathbf{13K}^+$ und $\mathbf{13K}^{3+}$ nahezu gleich verhalten, während Ionenpaar-Effekte mit steigender Ladung zunehmen sollten.

6.5 Elektronentransfer in $13K^+$, $13K^{2+}$ und $13K^{3+}$

Die Oxidation des Kations $13K$ kann bis zum Pentakation $13K^{4+}$ erfolgen. Dabei sind die teilweise oxidierten Kationen $13K^+$, $13K^{2+}$ und $13K^{3+}$ gemischtvalente Verbindungen, in denen Elektronentransferprozesse auftreten können. Unter Vernachlässigung von Spineigenzuständen können die Elektronentransferprozesse in $13K^+$ und $13K^{3+}$ als äquivalent angesehen werden, wobei in $13K^+$ ein Loch und in $13K^{3+}$ ein Elektron transferiert wird. Deshalb werden nur die Elektronentransferprozesse in $13K^+$ und in $13K^{2+}$ untersucht. Hierfür wurde die in Abbildung 6-11 gezeigte IV-CT-Bande bei maximaler Extinktion mit einer einzigen Gaußkurve simuliert, da diese Bandenform für eine Klasse II-Verbindung mit schwacher Kopplung angenommen werden kann, wie die vorangegangenen Kapitel gezeigt haben. Die Analyse der IV-CT-Bande ergibt ein Maximum von $\tilde{\nu}_{\max} = 11800 \text{ cm}^{-1}$ und eine Halbwertsbreite von 5210 cm^{-1} . Weil die Redoxpotentiale der vier Oxidationen nicht deutlich separiert sind, liegen die Kationen $13K^+$, $13K^{2+}$ und $13K^{3+}$ gemeinsam in der vermessenen Lösung vor. Deshalb setzt sich die IV-CT-Bande aus den Subspektren dieser drei Kationen zusammen. Zur Berechnung von V ist es nötig, die relativen Konzentrationen der Kationen in der spektroelektrochemisch vermessenen Lösung zu kennen. Hierfür können die Konzentrationen $c_{1^+}^{\text{rel}}$ der verschiedenen Spezies im Verlauf der Oxidation nach Gleichung 21 berechnet werden, die sich aus den Nernst-Gleichungen der einzelnen Oxidationen herleitet.

Die detaillierte Analyse der Elektronentransferprozesse wurde von C. Lambert unter Anwendung der Mulliken-Hush-Theorie durchgeführt und ist in Lit⁸³ beschrieben.

$$[13K^{i+}] = \frac{[13K]_0 \prod_{m=1}^i \left[\exp\left(\frac{F(E - E_m)}{RT}\right) \right]}{\sum_{k=1}^5 \left\{ \prod_{m=1}^k \left[\exp\left(\frac{F(E - E_m)}{RT}\right) \right] \right\}} \quad \text{Gl. 21}$$

mit $i = 1 \dots 5$ $E_1 = E$, $E_2 = E_{1/2}(13K^+/13K^{2+})$ $E_5 = E_{1/2}(13K^{4+}/13K^{5+})$

$$[13K]_0 = \sum_{i=1}^5 [13K^{i+}]$$

⁸³ C. Lambert, G. Nöll, F. Hampel; *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105(32), 7751.

Diese Auswertung beinhaltet auch eine (zweidimensionale) Berechnung der Hyperfläche des adiabatischen Grundzustandes. Das Kopplungsmatrixelement V wurde nach Gleichung 22 berechnet.

$$V = \frac{\mu_{eg}}{\sqrt{s}} \cdot \frac{\tilde{v}_{\max}}{e \cdot r} \quad \text{Gl. 22}$$

Gleichung 22 erhält man aus der bisher verwendeten Gleichung 2 durch Multiplikation mit $1/\sqrt{s}$. Durch den Faktor $1/\sqrt{s}$ wird ein relativer Vergleich der Kopplungen zwischen ein- und mehrdimensionalen Molekülen ermöglicht³³. Der Faktor s in Gleichung 22 ist ein Symmetriefaktor, der in **13K**⁺ und **13K**³⁺ den Wert 3 und in **13K**²⁺ den Wert 4 hat. Durch diesen Wert wird berücksichtigt, daß es für einen Elektronentransferprozeß in diesen mehrdimensionalen Verbindungen drei- bzw. viermal mehr Möglichkeiten gibt als in einer eindimensionalen Verbindung.

Weil **13K** eine verzweigte Struktur hat, stellt sich die Frage, ob das Lösungsmittel den Elektronentransfer vermittelt. *Zimmt et al*⁸⁴ und *Paddon-Row et al*⁸⁵ haben Donor-Akzeptor-Strukturen mit starren gesättigten Spacern untersucht und fanden heraus, daß bei U-förmigen Spacern der Elektronentransfer auf der direkten Distanz zwischen Donor und Akzeptor unter Einbeziehung von Lösungsmittelmolekülen erfolgt. Auch für die Kationen von **13K** wurde die direkte Distanz von 9.75 Å zwischen den Redoxzentren als Elektronentransferdistanz angenommen.

-
- ⁸⁴ a) R. J. Cave, M. D. Newton, K. Kumar, M. B. Zimmt, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17501.
 b) K. Kumar, K. Z. Lin, D. H. Waldeck, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 243.
 c) K. Kumar, I. V. Kurnikov, D. N. Beratan, D. H. Waldeck, M. B. Zimmt, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5529.
 d) H. Han, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8001.
 e) I. Read, A. Napper, R. Kaplan, M. B. Zimmt, D. H. Waldeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10976.
- ⁸⁵ a) J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, W. Schuddeboom, J. M. Warman, A. H. A. Clayton, K. P. Ghiggino, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13099.
 b) M. R. Roest, J. W. Verhoeven, W. Schuddeboom, J. M. Warman, J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1762.
 c) K. A. Jolliffe, T. D. M. Bell, K. P. Ghiggino, S. J. Langford, M. N. Paddon-Row, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 916.

Die wichtigsten Daten aus der Analyse der IV-CT-Bande dieser Kationen sind in Tabelle 6-2 zusammengefaßt.

Tabelle 6-2: Daten aus der Analyse der IV-CT-Bande von **13K⁺**, **13K²⁺** und **13K³⁺**.

	$\tilde{\nu}_{\max}^a / \text{cm}^{-1}$	$\epsilon^b / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})^c / \text{cm}^{-1}$	$\mu_{\text{eg}}^d / \text{D}$	V^e / cm^{-1}
13K⁺	11800	620	5210	1.76	260
13K²⁺	11800	820	5210	2.04	260
13K³⁺	11800	620	5210	1.76	260
	a) $\pm 500 \text{ cm}^{-1}$	b) $\pm 100 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	c) $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$	d) $\pm 0.15 \text{ D}$	e) $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$

6.6 Diskussion

Durch die Analyse der gemischtvalenten Kationen von **13K** konnte die *Mulliken-Hush*-Theorie erfolgreich auf eine mehrdimensionale pseudotetraedrische Intervallenverbindung angewandt werden⁸³. In **13K⁺** und **13K³⁺** koppeln vier- und in **13K²⁺** sechs diabatische Zustände.

Die Kopplung ist mit $V = 260 \text{ cm}^{-1}$ in allen drei Kationen gleich groß und entspricht etwa der in *m*-Phenylen-verbrückten Triarylaminen³³ ($V = 180 - 230 \text{ cm}^{-1}$) mit einem N-N-Abstand von 12.5 Å.

Eine Berechnung der Hyperflächen ergab, daß der thermische Elektronentransfer in **13K⁺** und **13K³⁺** ein eindimensionaler Prozeß ist, in **13K²⁺** ist theoretisch auch ein konzertierter zweidimensionaler Elektronentransferübergang möglich, dieser zweifache Übergang ist jedoch thermisch verboten, da er über ein energetisches Maximum führen würde. Stattdessen können die entsprechenden Zustände über zwei nacheinander ablaufende eindimensionale Übergänge erreicht werden. Auch ein optisch angeregter zweidimensionaler Übergang ist verboten, da es sich um eine Zwei-Photonen-Anregung handeln würde. Diese Ergebnisse stimmen mit der allgemeinen Auffassung überein, daß sich in der Elektrochemie ein zweifacher Elektronentransfer aus zwei unabhängigen eindimensionalen Elektronentransferschritten zusammensetzt.

7 Tolanderivate mit unterschiedlichen Redoxpotentialen

7.1 Einleitung

Bei den in Kapitel 2 bis 4 untersuchten IV-CT-Verbindungen handelt es sich um lineare Systeme mit entarteten Redoxzentren. Die Entartung der Redoxzentren im symmetrischen Tolan **3** sollte durch Variation der Substituenten in den *para*-Positionen der Triarylamine aufgehoben werden. Es wurden die Verbindungen **16**, **17** und **18** synthetisiert, in denen die Methoxygruppen an einem der beiden Redoxzentren durch schwächere Donoren (Methyl- und Chlorgruppen) bzw. durch Akzeptoren (Cyanogruppen) ersetzt worden sind. In diesen Verbindungen unterscheiden sich die beiden Minima der adiabatischen Hyperfläche des Grundzustands um den Betrag ΔG^0 . Unter der Annahme, daß beide Redoxzentren in **16** bis **18** jeweils gleiche Reorganisationsenergien haben, entspricht das Absorptionsmaximum der IV-CT-Bande der Summe aus Reorganisationsenergie λ und ΔG^0 (Abbildung 7-1). Auch in den Cyclovoltammogrammen macht sich der energetische Unterschied zwischen den Redoxzentren bemerkbar: Die Differenz zwischen den Halbstufenpotentialen von erster und zweiter Oxidation sollte in den Verbindungen **16** – **18** im Vergleich zu **3** proportional zu ΔG^0 zunehmen.

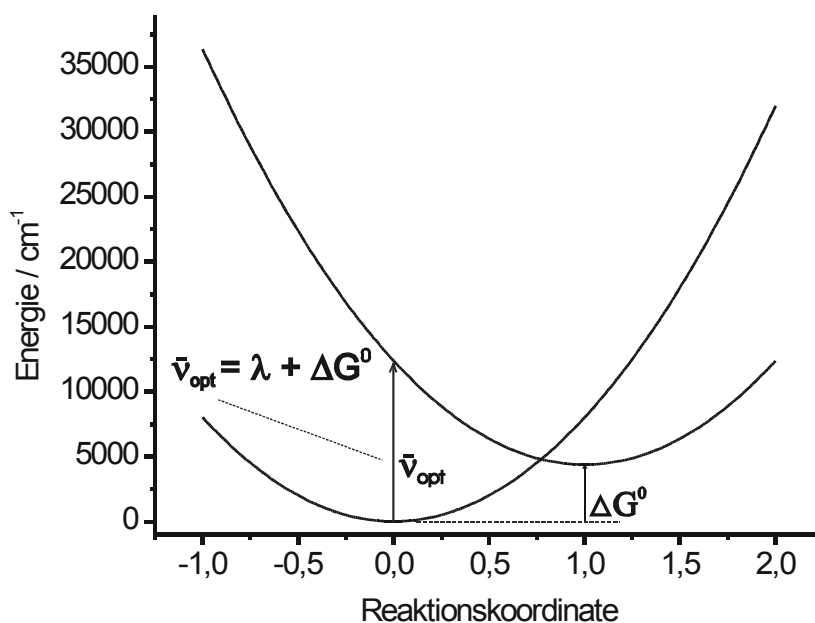
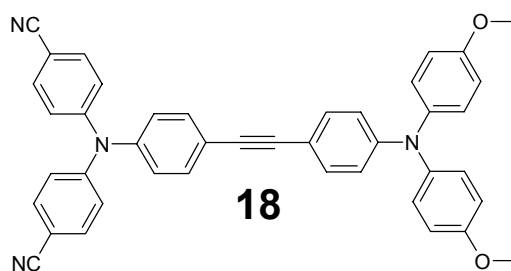
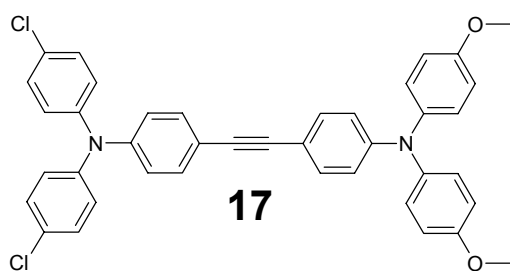
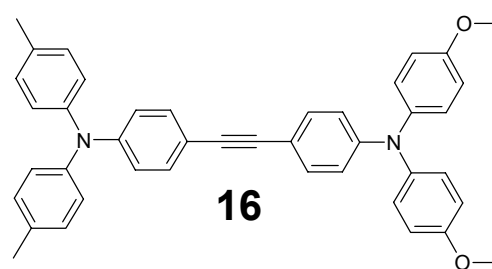
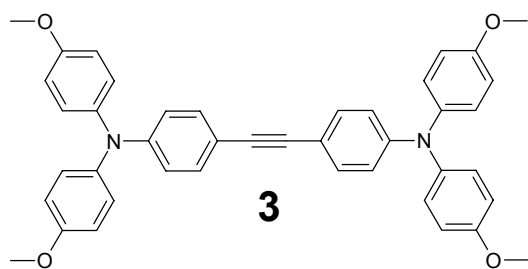


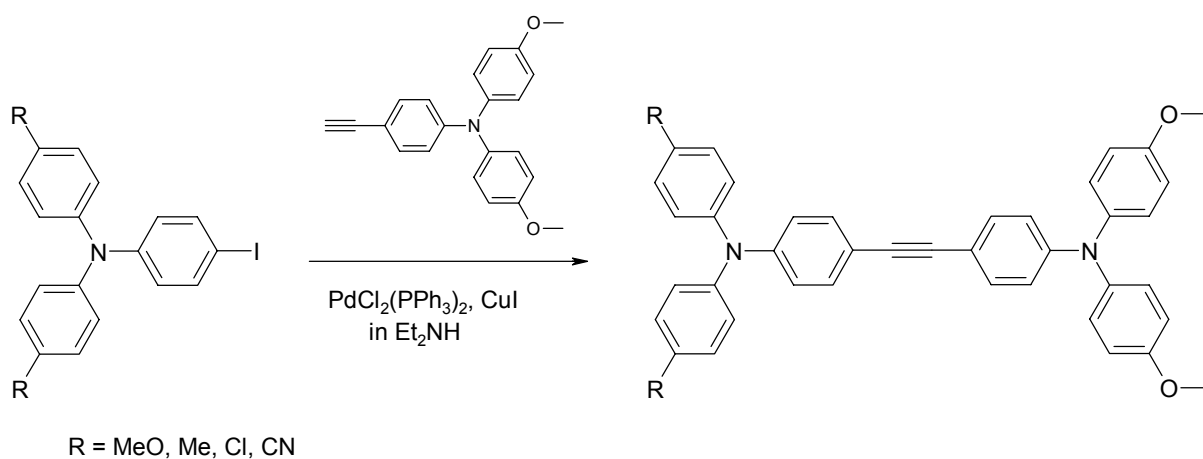
Abbildung 7-1: Diabatische Hyperflächen eines Tolan-Derivats mit unterschiedlichen Redoxzentren:

$$\Delta G^0 = 4365 \text{ cm}^{-1}, \lambda = 6190 \text{ cm}^{-1}.$$



7.2 Synthese

Die Verbindungen **3**, **16**, **17** und **18** wurden durch Hagihara-Kupplung der jeweiligen iodierten Triarylaminbausteine mit *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethinylphenyl)amin in Diethylamin hergestellt.



7.3 UV-Spektren

Die UV-Spektren von **3**, **16**, **17** und **18** wurden in Methylenchlorid gemessen (Abbildung 7-2). Die Spektren aller vier Verbindungen zeigen zwei Banden, deren Maxima bei etwa 370 und 300 nm liegen (Tabelle 7-1).

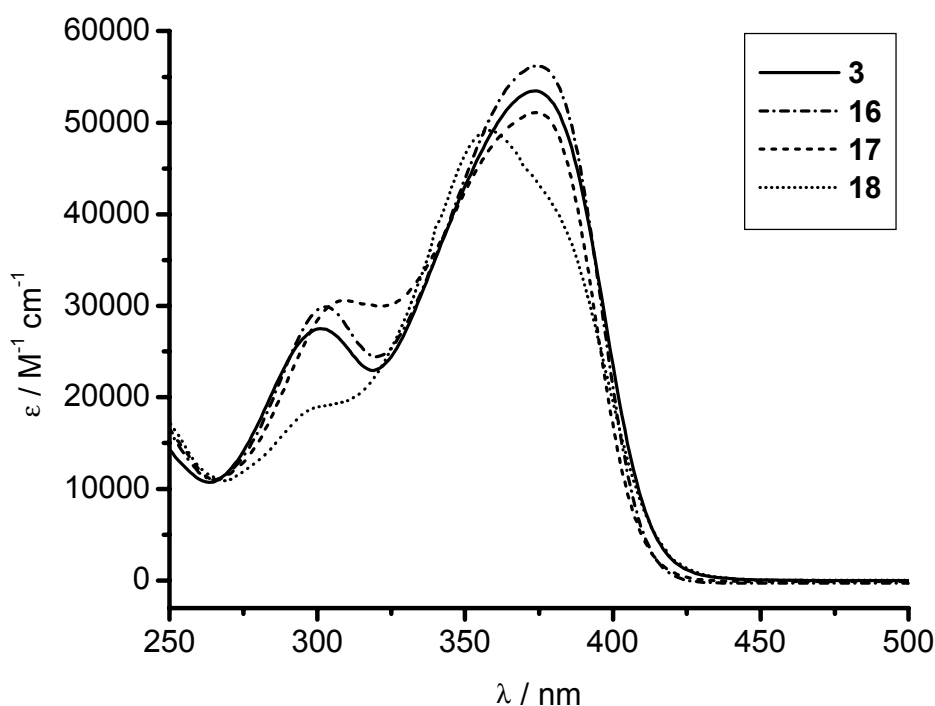


Abbildung 7-2: UV/Vis-Spektren von **3**, **16**, **17** und **18** in Methylenchlorid.

Tabelle 7-1: UV/Vis-Maxima von **3**, **16**, **17** und **18** in Methylenchlorid.

	$\tilde{\nu}_{\text{max1}} / \text{nm (cm}^{-1}\text{)}$	$\epsilon (1) / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{max2}} / \text{nm (cm}^{-1}\text{)}$	$\epsilon (2) / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
3	373 (26810)	53500	300 (33330)	27500
16	374 (26740)	56200	303 (33000)	29900
17	374 (26740)	51000	308 (32470)	29900
18	357 (28010) ^a	49000	300 (33330) ^b	17300

a) Schulter bei 375 nm. b) Diese Bande ist von der zweiten überlagert, so daß es sich um kein Bandenmaximum, sondern um eine Schulter handelt.

7.4 Elektrochemische Untersuchungen

7.4.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme von **3**, **16**, **17** und **18** wurden in CH_2Cl_2 bei 0.1 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP) gemessen. Alle Verbindungen zeigen zwei reversible Oxidationen. Die Halbstufenpotentiale gegen Fc/Fc^+ sind in Tabelle 7-2 angegeben. Von Verbindung **3** über **16** und **17** bis **18** ist jeweils ein Anwachsen der Potentialdifferenz ΔE zwischen den beiden Oxidationen zu beobachten.

Tabelle 7-2: Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ vs. Fc/Fc^+ und ΔE zwischen $E_{1/2}(1)$ und $E_{1/2}(2)$ für **3**, **16**, **17** und **18** in CH_2Cl_2 , $v = 250 \text{ mV s}^{-1}$.

	$E_{1/2}(1) / \text{mV}$	$E_{1/2}(2) / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$	$\Delta E - \Delta E(\mathbf{3})$
3	205	355	150	0
16	230	450	220	70
17	-5	365	370	220
18	290	830	540	390

7.4.2 Spektroelektrochemie

Die spektroelektrochemischen Messungen an **3**, **16**, **17** und **18** wurden in CH_2Cl_2 bei 0.1 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP) durchgeführt. Bei allen Verbindungen zeigt das Monoradikalkation eine intensive IV-CT-Bande im Bereich zwischen 6000 und 10500 cm^{-1} . Diese Bande geht bei zweifacher Oxidation wieder vollständig zurück. Abbildung 7-3 zeigt die Spektren mit maximaler Extinktion der IV-CT-Bande, die bei den spektroelektrochemischen Messungen erhalten wurden. In den Spektren aller drei Verbindungen wächst im Monoradikalkation eine intensive Bande bei etwa 13500 cm^{-1} heraus, die charakteristisch für eine $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung in lokalisierten Triphenylamin-Radikalkationen ist⁵⁷. Diese Bande nimmt bei zweifacher Oxidation an Intensität zu. Die IV-CT-Banden aller vier Kationen fallen auf der niederenergetischen Seite stärker ab, das Verhältnis der Halbwertsbreiten $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high}) / \tilde{\nu}_{1/2}(\text{low})$

beträgt etwa 1.2. Die verschiedenen Halbwertsbreiten aller Kationen sind in Tabelle 7-3 angegeben.

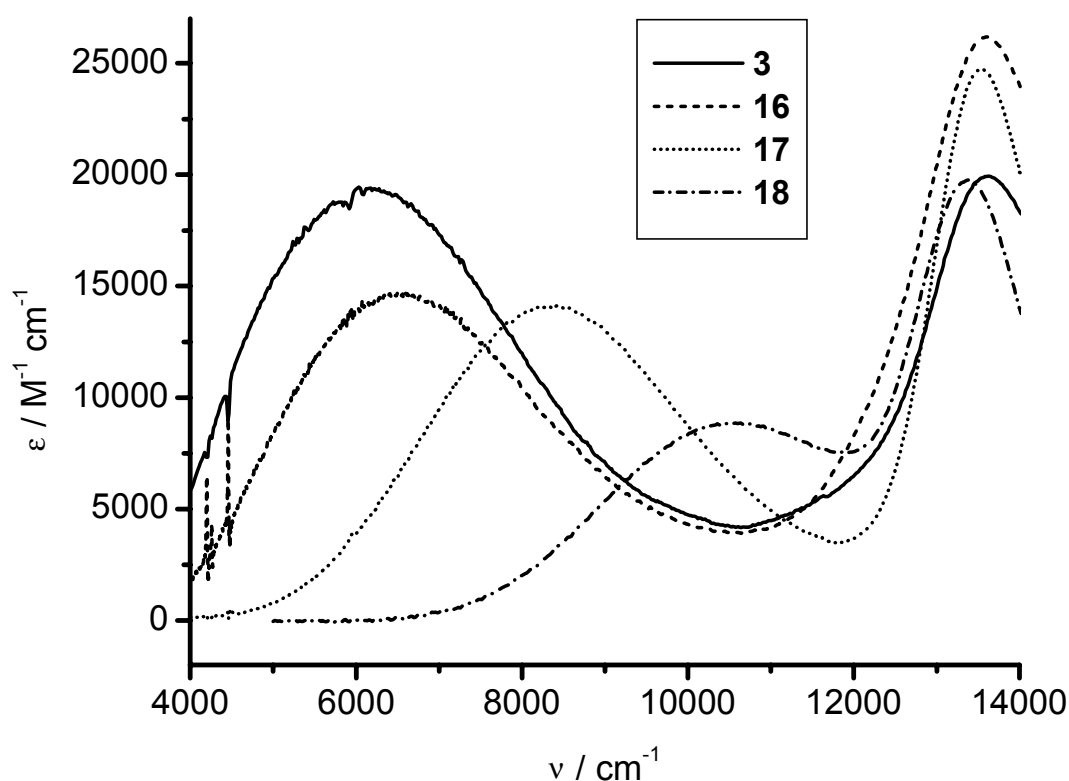


Abbildung 7-3: IV-CT-Banden der Kationen 3^+ , 16^+ , 17^+ und 18^+ .

Tabelle 7-3: Bandenmaxima, Extinktionskoeffizienten und verschiedene Halbwertsbreiten aus der Analyse der IV-CT-Banden von 3^+ , 16^+ , 17^+ und 18^+ in CH_2Cl_2 mit 0.1 molarer Leitsalzkonzentration bei 298 K.

	$\tilde{\nu}_{\text{opt}}^{\text{a}}$ /cm ⁻¹	ϵ^{b} /(M ⁻¹ cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})^{\text{c}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{obs})^{\text{d}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{low})^{\text{c}}$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})/\tilde{\nu}_{1/2}(\text{low})$	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})/\tilde{\nu}_{1/2}(\text{HTL})$
3^+	6190	21850	3770	4320	3960	3600	1.20	1.15
16^+	6490	15000	3770	4140	3680	3210	1.29	1.10
17^+	8260	14100	3770	4170	3960	3740	1.16	1.11
18^+	10560	8800	3770	4200	3850	3500	1.20 ⁸⁶	1.11

a) $\pm 200 \text{ cm}^{-1}$ b) $\pm 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ c) $\pm 300 \text{ cm}^{-1}$ d) $\pm 400 \text{ cm}^{-1}$

⁸⁶ Dieser Wert wurde für die Simulation der IV-CT-Bande angenommen, da die IV-CT-Bande mit der π - π^* -Bande stark überlappt und eine unabhängige Simulation von $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})$ und $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{low})$ nicht möglich ist.

7.5 Elektronische Kopplung

Die IV-CT-Banden von $\mathbf{3}^+$, $\mathbf{16}^+$, $\mathbf{17}^+$ und $\mathbf{18}^+$ wurden nach dem bereits in Kapitel 2 beschriebenen Verfahren unter Berücksichtigung der Komproportionierungskonstante nach Gleichung 12 und 13 analysiert, die resultierenden Größen sind in Tabelle 7-4 zusammengefaßt. Das Übergangsdipolmoment μ_{eg} wurde nach Gleichung 3 und das Kopplungsmatrixelement V nach Gleichung 2 mit den Absorptionsmaxima aus Tabelle 7-3 berechnet. Als Abstand r zwischen den Redoxzentren wird der von C. Lambert AM1-berechnete N-N-Abstand 12.48 Å der Arylaminogruppen verwendet (Kapitel 2). Die Kopplungselemente liegen mit Abweichungen von 12, 7, 2, und 2 % für $\mathbf{3}^+$, $\mathbf{16}^+$, $\mathbf{17}^+$ und $\mathbf{18}^+$ relativ gut um den Mittelwert von 1070 cm⁻¹. Die Abweichung von 12 % für $\mathbf{3}^+$ ist allerdings relativ groß, wenngleich sie noch in der Fehlergrenze liegt. Da für $\mathbf{3}$ die Potentialdifferenz ΔE zwischen erster und zweiter Oxidation am geringsten ist und das Monokation $\mathbf{3}^+$ nicht separiert erzeugt werden kann (dies gilt in geringem Maß auch für $\mathbf{16}^+$), ist die Kopplung in $\mathbf{3}^+$ mit einem größeren Fehler behaftet als z. B. in $\mathbf{18}^+$. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenze kann die Kopplung für $\mathbf{3}^+$, $\mathbf{16}^+$, $\mathbf{17}^+$ und $\mathbf{18}^+$ als konstant betrachtet werden. Die Reorganisationsenergie aller vier Kationen entspricht dem Maximum der IV-CT-Bande von $\mathbf{3}^+$: $\lambda = 6190$ cm⁻¹. Durch Subtrahieren von $\lambda = \tilde{\nu}_{opt}(\mathbf{3}^+)$ lassen sich aus den Bandenmaxima die in Tabelle 7-4 angegebenen Differenzen der Grundzustandsenergien berechnen.

Tabelle 7-4: Daten aus der Analyse der IV-CT-Banden von $\mathbf{3}^+$, $\mathbf{16}^+$, $\mathbf{17}^+$ und $\mathbf{18}^+$ in CH₂Cl₂ mit 0.1 molarer Leitsalzkonzentration bei 298 K.

	μ_{eg} / D	V^a / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{opt} / \text{cm}^{-1}$	λ / cm^{-1}	$\Delta G^0 / \text{cm}^{-1} \text{ (mV)}$
$\mathbf{3}^+$	11.6 ± 0.7	1200	6190	6190	0
$\mathbf{16}^+$	9.1 ± 0.6	990	6490	6190	300 (37)
$\mathbf{17}^+$	7.9 ± 0.5	1090	8260	6190	2070 (256)
$\mathbf{18}^+$	6.3 ± 0.4	1090	10560	6190	4370 (541)

a) ± 80 cm⁻¹

7.6 Diskussion

Die Analyse der Tolanderivate **3**, **16**, **17** und **18** hat gezeigt, daß sich die Redoxpotentiale der Triarylamin-Redoxzentren durch Variation der Substituenten in den *para*-Positionen der Phenylringe differenziert einstellen lassen. Diese Tatsache ist an Triarylamin-Verbindungen bereits eingehend untersucht worden⁸⁷. In den Verbindungen **3**, **16**, **17** und **18** wird diese Erkenntnis genutzt, um die energetische Entartung der adiabatischen Minima schrittweise aufzuheben. In den Verbindungen **16**, **17** und **18** korreliert die Zunahme von ΔG^0 bemerkenswert gut mit dem Anstieg von ΔE im Vergleich zu **3**. Dieser lineare Zusammenhang wird in Abbildung 7-4 durch eine Auftragung von ΔG^0 gegen $\Delta E - \Delta E(\mathbf{3})$ verdeutlicht. Daß die Gerade in Abbildung 7-4 nicht die Steigung 1.0 hat, läßt sich dadurch erklären, daß in den elektrochemischen Messungen nicht direkt das energetische Potential des Monokations, sondern das Redoxpotential zwischen Neutralverbindung und Monokation bzw. zwischen Mono- und Dikation gemessen wird.

Wenn man berücksichtigt, daß die Analyse der IV-CT-Bande mit Hilfe der *Mulliken-Hush*-Theorie, wie sie hier durchgeführt wurde, einige Annahmen und Näherungen voraussetzt (wie zum Beispiel die Berechnung der relativen Konzentration an Monokation aus CV-Experimenten, das spektroelektrochemische Messen in einer Minigridzelle mit Potentialgradient, etc.), dann kann man die Kopplungselemente V für **3**⁺, **16**⁺, **17**⁺ und **18**⁺ als konstant und unabhängig von ΔG^0 und λ betrachten.

Die unterschiedlichen Redoxpotentiale gehen linear in die Absorptionsenergien ein, die Gleichung $\tilde{\nu}_{opt} = \lambda + \Delta G^0$ ist gut erfüllt.

Hier zeigt sich ein weiteres Mal, daß Triarylamin-Redoxzentren ideale Bausteine für die Synthese von organischen Intervallenzverbindungen sind.

⁸⁷ a) R. R. Nelson, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3925.

b) S. Dapperheld, E. Steckhan, K. H. G. Brinkhaus, T. Esch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2557.

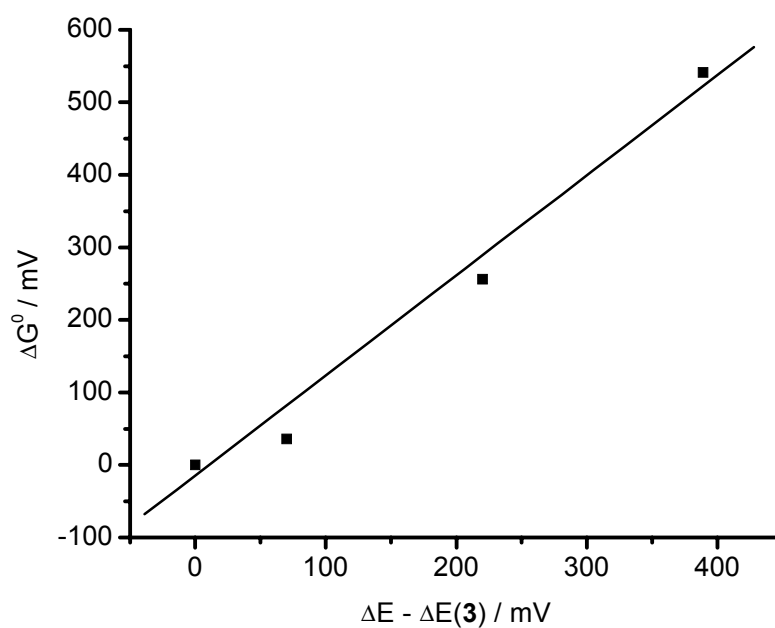


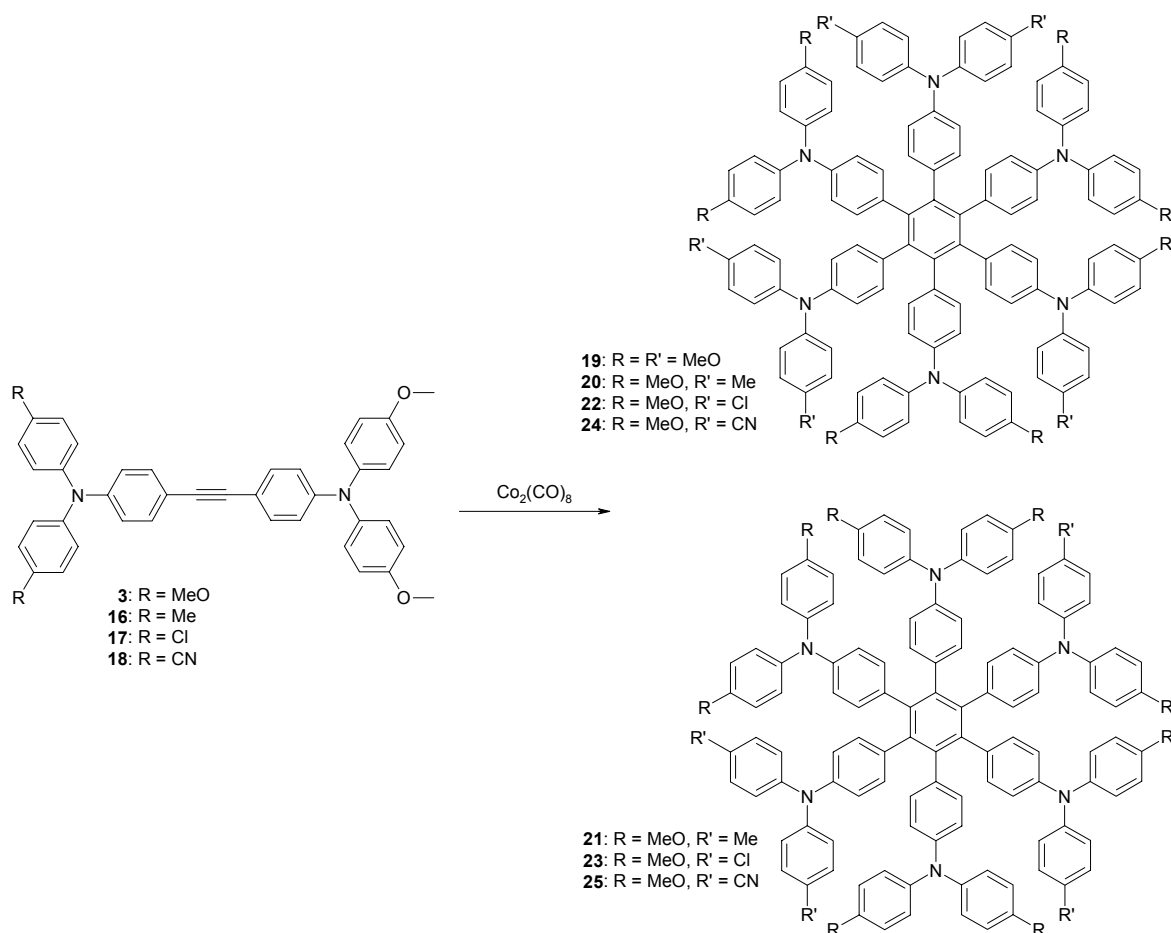
Abbildung 7-4: Auftragung von $\tilde{v}_{opt} - \tilde{v}_{opt}(\mathbf{3}) = \Delta G^0$ der adiabatischen Grundzustände gegen die Zunahme der Redoxpotentialdifferenz $\Delta E - \Delta E(\mathbf{3})$ in **16**, **17** und **18** im Vergleich zu **3**.

8 Elektronentransferprozesse in trimerisierten Tolanderivaten

8.1 Einleitung

Einen einfachen Zugang zu mehrdimensionalen IV-CT-Verbindungen bietet die Übergangsmetall-katalysierte Trimerisierung von Tolanderivaten^{88, 81b}. Es sollte untersucht werden, ob- bzw. unter welchen strukturellen Voraussetzungen mehrdimensionale Elektronentransferprozesse auftreten können (Kapitel 6). Durch Trimerisierung des symmetrischen Tolanderivates **3** konnte Verbindung **19** erhalten werden, die sechs äquivalente Triarylamin-Redoxzentren besitzt³⁴. Verbindung **19** konnte bis zum Hexaradikalkation reversibel oxidiert werden. In den UV/Vis/NIR-Spektren des Mono- bis einschließlich Pentakations waren IV-CT-Banden zu beobachten³⁴. Leider liegen die Redoxpotentiale der Oxidationen von **19** so dicht beieinander, daß keines dieser fünf Kationen aufgrund der kleinen Komproportionierungskonstanten selektiv erhalten werden konnte. Deshalb sollten die unsymmetrischen Tolanderivate **16**, **17** und **18** trimerisiert werden. Durch die unterschiedliche Substitution von jeweils drei der Redoxzentren in den Trimeren sollte es möglich sein, die Triationen dieser Verbindungen durch Oxidation selektiv zu erzeugen.

-
- ⁸⁸ a) M. A. Keegstra, S. De Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 830.
b) P. Herwig, C. W. Kaiser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 510.
c) A. Takeda, A. Ohno, I. Kadota, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 4547.
d) K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 1.
e) P. M. Maitlis, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 427.
f) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 1.
g) W. Reppe, O. Schlichting, H. Meister, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 93.
h) W. Reppe, W. J. Schwenkendiek, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 104.



8.2 Synthese

Die Verbindungen **16** und **17** konnten mit etwa 80 % Ausbeute trimerisiert werden, die entstandenen Isomere wurden durch Flashchromatographie getrennt. Das Verhältnis von symmetrischem 1,3,5-Trimer zu unsymmetrischem 1,2,4-Trimer beträgt jeweils 1 zu 3, was dem statistischen Wert entspricht. Somit wirkt sich die unterschiedliche Substitution an den *para*-Positionen der Triarylamine nicht auf die Trimerisierungsreaktion aus. Bei der Übergangsmetall-katalysierten Trimerisierung von Acetylderivaten werden Metallacyclopentadiene als Zwischenprodukt gebildet^{88a}. Unsymmetrische Acetylene können an gleichen- oder an unterschiedlichen Enden verknüpft werden (statistisch jeweils zu 50 %). Für die Insertion eines weiteren Acetyls gibt es wiederum zwei Möglichkeiten, wodurch sich das Verhältnis von 1 zu 3 zwischen symmetrischem und unsymmetrischem Trimer ergibt. Manche Katalysatoren können die Entstehung eines Isomers begünstigen⁸⁹. Die bei der Trimerisierung von **18** entstandenen

⁸⁹ a) P. Bicev, A. Furlani, G. Sartori, *Gazz. Chim. Ital.* **1973**, 103, 849.

b) A. Furlani, P. Bicev, M. V. Russo, M. Fiorentino, *Gazz. Chim. Ital.* **1977**, 107, 373.

c) A. Furlani, P. Bicev, M. V. Russo, *Gazz. Chim. Ital.* **1977**, 107, 517.

Isomere ließen sich chromatographisch nicht trennen. Deshalb wurden nur die Verbindungen **20** – **23** untersucht.

8.3 UV-Spektren

Abbildung 8-1 zeigt die UV-Spektren von **20**, **21**, **22** und **23** in Methylenchlorid. Die Spektren zweier Isomere unterscheiden sich jeweils nicht voneinander. Die Verbindungen **20** und **21** haben eine Bande mit einem Maximum bei 310 nm (32260 cm^{-1}) mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 122000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, außerdem ist eine Schulter bei etwa 335 nm (29850 cm^{-1}) vorhanden. Die Spektren der Verbindungen **22** und **23** zeigen ein Maximum bei 313 nm (31950 cm^{-1}) mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 140000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Das Maximum in den UV-Spektren der Trimere ist im Vergleich zu den Tolan-Monomeren (λ_{max} ca. 370 nm) deutlich hypsochrom verschoben, was auf eine geringere Konjugation im π -Gerüst der Trimere hinweist. Ursache hierfür dürfte eine Verdrillung der Triarylamin-Substituenten (aus sterischen Gründen) sein.

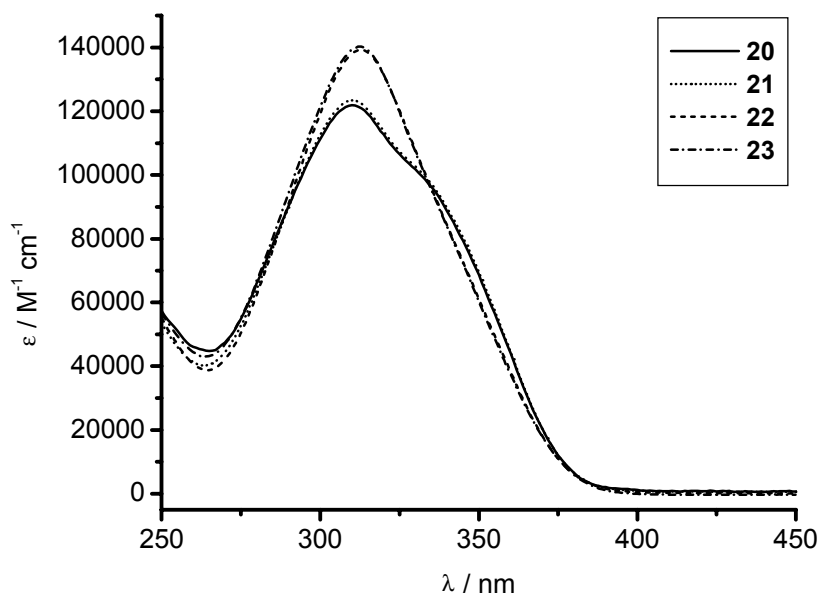


Abbildung 8-1: UV/Vis-Spektren von **20**, **21**, **22** und **23** in Methylenchlorid.

8.4 Elektrochemische Untersuchungen

8.4.1 Cyclovoltammetrie

Abbildung 8-2 zeigt die Cyclovoltammogramme von **20**, **21**, **22** und **23** in Methylenchlorid bei 0.1 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP). Die Cyclovoltammogramme von **20** und **21** zeigen zwei reversible Wellen. Die erste Welle kann der Oxidation der drei Methoxy-substituierten- und die zweite der Oxidation der Methyl-substituierten Redoxzentren zugeordnet werden. Um festzustellen, ob die Triaktionen von **20** und **21** separiert erzeugt werden können, wurde eine digitale Simulation der Cyclovoltammogramme durchgeführt. Diese Simulation ergab, daß sich die dritte und vierte Oxidation um etwa 150 mV bzw. um 120 mV unterscheiden. Somit können die Triaktionen von **20** und **21** separiert erhalten werden. Die aus der Simulation erhaltenen Halbstufenpotentiale sind in Tabelle 8-1 angeben.

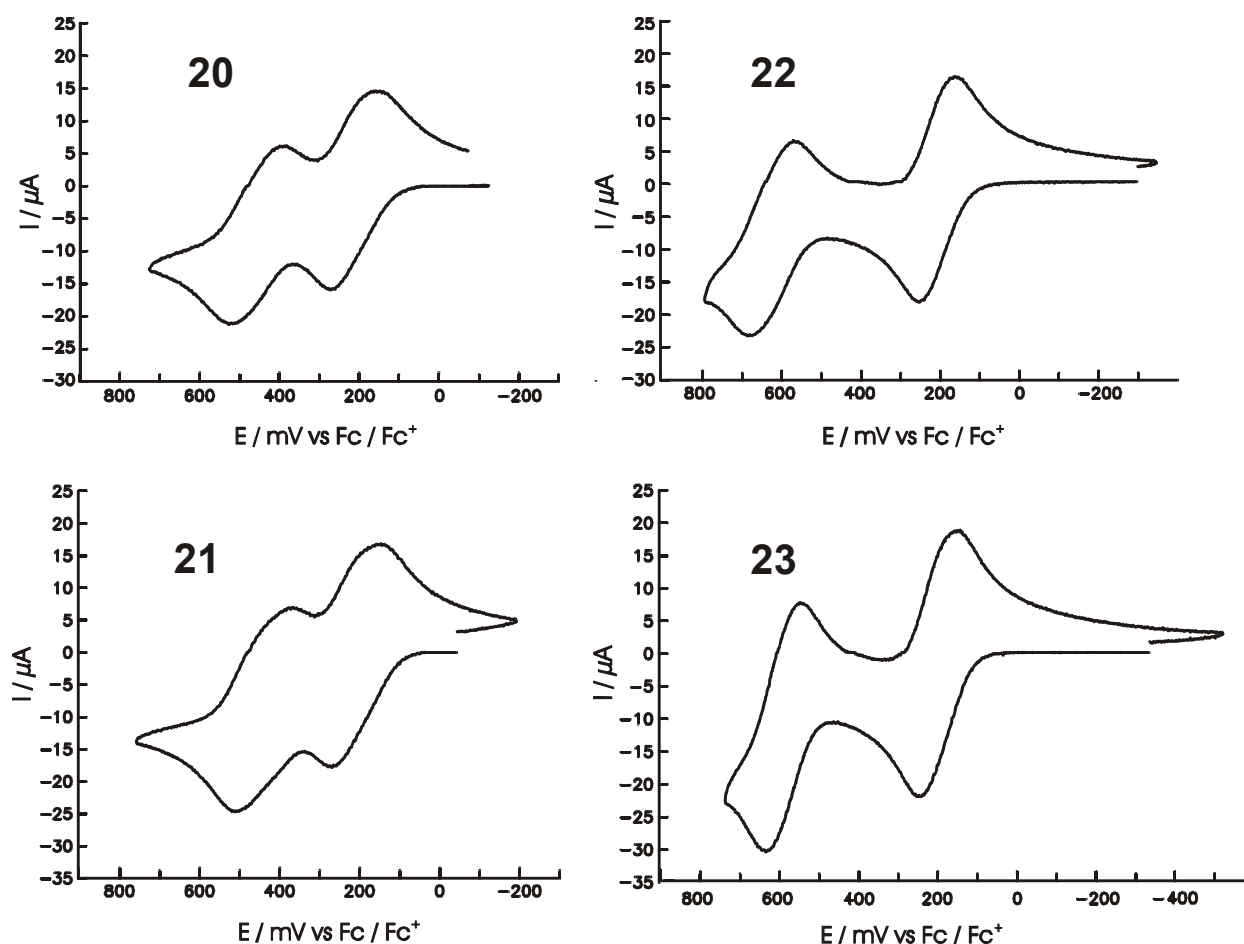


Abbildung 8-2: Cyclovoltammogramme von **20**, **21**, **22** und **23** in Methylenchlorid, $\nu = 250 \text{ mV s}^{-1}$.

Bemerkenswert ist, daß sich die Cyclovoltammogramme der Isomere **20** und **21** kaum unterscheiden. Dies zeigt, daß die unterschiedliche elektrostatische Abstoßung zwischen den Redoxzentren in **20** und **21** gegenüber der Potentialdifferenz zwischen den verschiedenen substituierten Redoxzentren nur geringen energetischen Einfluß hat. Die Cyclovoltammogramme von **22** und **23** verhalten sich analog, sie zeigen jeweils zwei oxidative Wellen bei 210 und 630 mV (Verbindung **22**) und 220 und 650 mV (Verbindung **23**). Es werden zuerst die drei Methoxy-substituierten- und dann die Chlor-substituierten Redoxzentren oxidiert. Diese oxidativen Wellen sind wesentlich stärker separiert als in **20** und **21**. Da bereits in **20** und **21** die Potentialdifferenz zwischen dritter und vierter Oxidation groß genug ist, um die Trikationen selektiv zu erzeugen, trifft dies erst recht für **22** und **23** zu.

Tabelle 8-1: Simulierte Halbstufenpotentiale der Oxidationen von **20** und **21** vs. Fc/Fc^+ .

	$E_{1/2}(\mathbf{20}^{n+} / \mathbf{20}^{n+1+})^a / \text{mV}$	$E_{1/2}(\mathbf{21}^{n+} / \mathbf{21}^{n+1+})^a / \text{mV}$
\mathbf{M}/\mathbf{M}^+	159	155
$\mathbf{M}^+/\mathbf{M}^{2+}$	216	215
$\mathbf{M}^{2+}/\mathbf{M}^{3+}$	256	260
$\mathbf{M}^{3+}/\mathbf{M}^{4+}$	404	382
$\mathbf{M}^{4+}/\mathbf{M}^{5+}$	456	448
$\mathbf{M}^{5+}/\mathbf{M}^{6+}$	516	505

a) $\pm 2 \text{ mV}$

8.4.2 Spektroelektrochemie

Die spektroelektrochemischen Messungen an **20**, **21**, **22** und **23** wurden in CH_2Cl_2 bei 0.1 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP) durchgeführt. Alle Verbindungen zeigen während der Oxidation zum Monoradikalkation bis zum Pentakation IV-CT-Banden, die bei Oxidation zum Hexakation wieder vollständig zurückgehen. In den Spektren aller Verbindungen wächst während der Oxidation eine intensive Bande mit einem Maximum zwischen 13300 und 13400 cm^{-1} heraus, die charakteristisch für eine π - π^* -Anregung in lokalisierten Triphenylamin-Radikalkationen ist⁵⁷. Diese Bande erreicht im Hexakation ihr Maximum. Abbildung 8-3 zeigt die IV-CT-Banden der Kationen **20**³⁺ und **21**³⁺, die Maxima dieser Banden liegen bei 7450 und 7040 cm^{-1} . Tabelle 8-2 enthält die Daten aus der Analyse dieser Banden, hierzu wurde die gesamte IV-CT-Bande mit einer Gaußkurve und der überlappende niederenergetische Teil der

Radikalbande mit zwei weiteren Gaußkurven simuliert. Da in diesen Verbindungen mehrere IV-CT-Übergänge möglich sind, die unterschiedliche Energien haben können, stellt die Simulation der IV-CT-Bande mit einer einzigen Gaußkurve eine Vereinfachung dar. Doch kann man annehmen, daß sich die Energien der IV-CT-Banden nur sehr wenig gegenüber der Halbwertsbreite der Bande unterscheiden. Die IV-CT-Banden von 20^{3+} und 21^{3+} unterscheiden sich hauptsächlich in ihrem Extinktionskoeffizienten, der für 20^{3+} fast doppelt so groß ist wie für 21^{3+} .

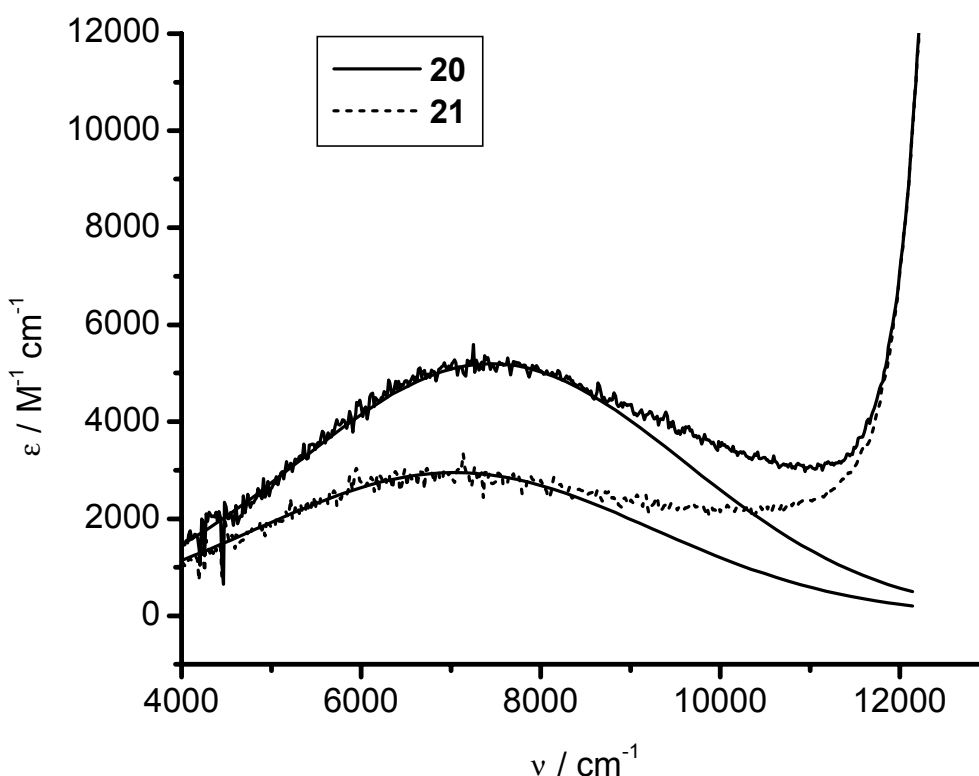
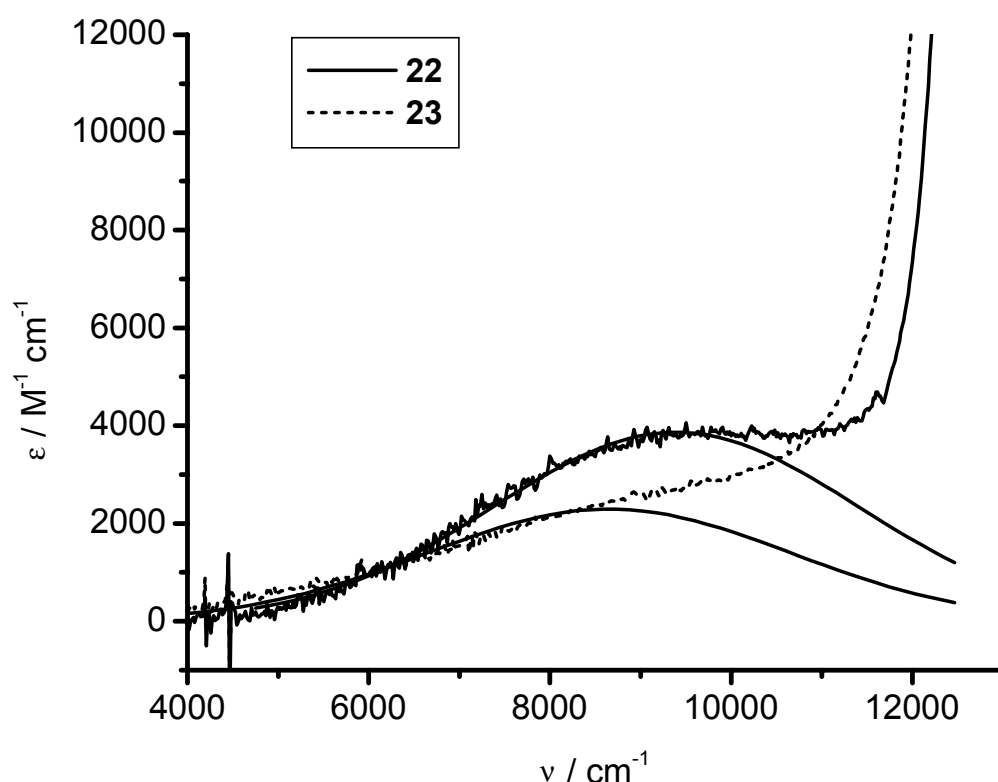


Abbildung 8-3: IV-CT-Banden der Kationen 20^{3+} und 21^{3+} .

Abbildung 8-4 zeigt die IV-CT-Banden der Kationen 22^{3+} und 23^{3+} , die ebenfalls wie oben beschrieben simuliert wurden. Die IV-CT-Bande in 23^{3+} ist relativ stark mit der Radikalbande überlagert, wodurch sich bei der Simulation eine gewisse Unsicherheit ergibt. Die Daten der Bandenanalyse sind in Tabelle 8-2 zusammengefaßt. Die Maxima der IV-CT-Banden von 22^{3+} und 23^{3+} liegen bei 9390 und 9900 cm^{-1} . Die Differenz der Bandenmaxima von 22^{3+} zu 20^{3+} und von 23^{3+} zu 21^{3+} beträgt 1940 cm^{-1} und 2860 cm^{-1} . Diese Energiedifferenzen übertreffen den Wert von 1770 cm^{-1} , um den sich die Absorptionsmaxima der IV-CT-Banden der Monomere von 16^+ und 17^+ unterscheiden.

Abbildung 8-4: Simulation der IV-CT-Banden der Kationen 22^{3+} und 23^{3+} .Tabelle 8-2: Daten aus der Analyse der IV-CT-Banden von 20^{3+} , 21^{3+} , 22^{3+} und 23^{3+} .

	$\tilde{\nu}_{opt}^a / \text{cm}^{-1}$	$\epsilon^b / (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	μ_{eg}^c / D	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{exp})^d / \text{cm}^{-1}$	V^e / cm^{-1}
20^{3+}	7450	5140	5.9	5100	530
21^{3+}	7040	2940	4.6	5200	480
22^{3+}	9390	3850	4.4	4740	490
23^{3+}	8650	2400	3.5	4740 ⁹⁰	445

a) $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ b) $\pm 300 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ c) $\pm 0.2 \text{ D}$ d) $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ e) $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$

Die Berechnung der Kopplungselemente in 20^{3+} , 21^{3+} , 22^{3+} und 23^{3+} mit Hilfe der *Mulliken-Hush*-Theorie ist nur unter der Annahme einiger Vereinfachungen möglich, da in diesen Kationen mehrere diabatische Grundzustände existieren, die zum Teil unterschiedliche Energien haben. Im Zustand niedrigster Energie sind alle drei Ladungen an den Methoxy-substituierten

⁹⁰ Dieser Wert wurde für die Simulation der IV-CT-Bande angenommen, da die IV-CT-Bande mit der π - π^* -Bande stark überlappt, und eine unabhängige Simulation von $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})$ und $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{low})$ nicht möglich ist.

Redoxzentren lokalisiert. Sind in weiteren diabatischen Zuständen Ladungen an anderen Redoxzentren lokalisiert, erhöht sich die Energie entsprechend um ΔG^0 . Wenn zwei Ladungen an benachbarten Redoxzentren lokalisiert sind, müssen elektronische Abstoßungskräfte berücksichtigt werden. Eine Berechnung der diabatischen Hyperflächen in $\mathbf{20}^{3+}$ und $\mathbf{21}^{3+}$, wurde von C. Lambert durchgeführt und wird demnächst publiziert. Ein Resultat dieser Berechnungen ist, daß in $\mathbf{20}^{3+}$ und $\mathbf{21}^{3+}$ nur eindimensionale Elektronentransferprozesse erfolgen.

In den Triaktionen $\mathbf{20}^{3+}$, $\mathbf{21}^{3+}$, $\mathbf{22}^{3+}$ und $\mathbf{23}^{3+}$ existieren mehrere Kopplungselemente, da neben Redoxzentren in *ortho*-Stellung auch Redoxzentren in *meta*- und *para*-Stellung miteinander koppeln können. Unter der Annahme, daß nur die *ortho*-Kopplung einen wesentlich von Null verschiedenen Wert hat, wurde das Kopplungselement V für $\mathbf{20}^{3+}$, $\mathbf{21}^{3+}$, $\mathbf{22}^{3+}$ und $\mathbf{23}^{3+}$ mit einem direkten Abstand zwischen den *ortho*-verknüpften Redoxzentren⁹¹ von 7.11 Å nach Gleichung 22 berechnet (Tabelle 8-2). Der Symmetriefaktor s in Gleichung 22 beträgt 6 für die symmetrischen und 4 für die unsymmetrischen Trimere, da in diesen Triaktionen (im energetisch günstigsten diabatischen Zustand) 6 bzw. 4 Möglichkeiten für einen eindimensionalen *ortho*-Elektronentransfer gegeben sind.

8.5 Diskussion

Die resultierenden Kopplungselemente betragen: $V(\mathbf{20}^{3+}) = 530 \text{ cm}^{-1}$, $V(\mathbf{21}^{3+}) = 480 \text{ cm}^{-1}$, $V(\mathbf{22}^{3+}) = 490 \text{ cm}^{-1}$ und $V(\mathbf{23}^{3+}) = 445 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze miteinander überein, was auch sinnvoll erscheint, da die *ortho*-Kopplung in den symmetrischen und unsymmetrischen Trimeren etwa gleich groß sein sollte. Daß die Kopplung in den Methyl- und Chlor-substituierten Trimeren gleich groß ist, ist zu erwarten, da auch die Kopplung in den Tolanen **16** und **17** ($V = 990$ und $V = 1090 \text{ cm}^{-1}$) im Rahmen der Fehlergrenze übereinstimmt. Die Kopplung in den Trimeren ist etwa um die Hälfte kleiner als in den Tolan-Monomeren, was durch eine stärkere Verdrillung der Aryl-Substituenten in den Trimeren erklärt werden kann. Die Kopplung in $\mathbf{20}^{3+}$, $\mathbf{21}^{3+}$, $\mathbf{22}^{3+}$ und $\mathbf{23}^{3+}$ zwischen den *ortho*-verknüpften Redoxzentren ($r = 7.11 \text{ Å}$) ist etwa doppelt so groß wie in $\mathbf{13K}^{2+}$, ($V = 260 \text{ cm}^{-1}$, $r = 9.72 \text{ Å}$) oder in *m*-Phenylen-verbrückten Triarylaminen³³ ($V = 180 - 230 \text{ cm}^{-1}$, $r = 12.5 \text{ Å}$) die größere Elektronentransferdistanzen aufweisen. Aufgrund der Verdrillung der Arylreste ist die Kopplung

⁹¹ AM1-berechnet von C. Lambert.

in **20**³⁺, **21**³⁺, **22**³⁺ und **23**³⁺ somit trotz *ortho*-Verknüpfung nicht wesentlich größer als bei *meta*-Verknüpfung.

Ein wichtiges Resultat der Berechnungen von *C. Lambert* ist, daß konzertierte mehrdimensionale Elektronenübergänge optisch und thermisch in **20**³⁺ und **21**³⁺ wie auch in **13K**²⁺ (Kapitel 6) verboten sind. Dies widerspricht der ursprünglichen Annahme, daß in den Triationen dieser D₃-symmetrischen Verbindungen oder des D₆-symmetrischen Trimers **19** mehrdimensionale Elektronentransferprozesse möglich sind^{34b}.

9 Elektrochemische Polymerisation von Triarylamin-Bausteinen

In *para*-Position ungeschützte Triarylamin-Kationen dimerisieren^{45c, 47} zu Benzidinen. Für die Dimerisierungsreaktion wird der in Abbildung 9-1 für Triphenylamin gezeigte ECCE-Mechanismus angenommen⁹²:

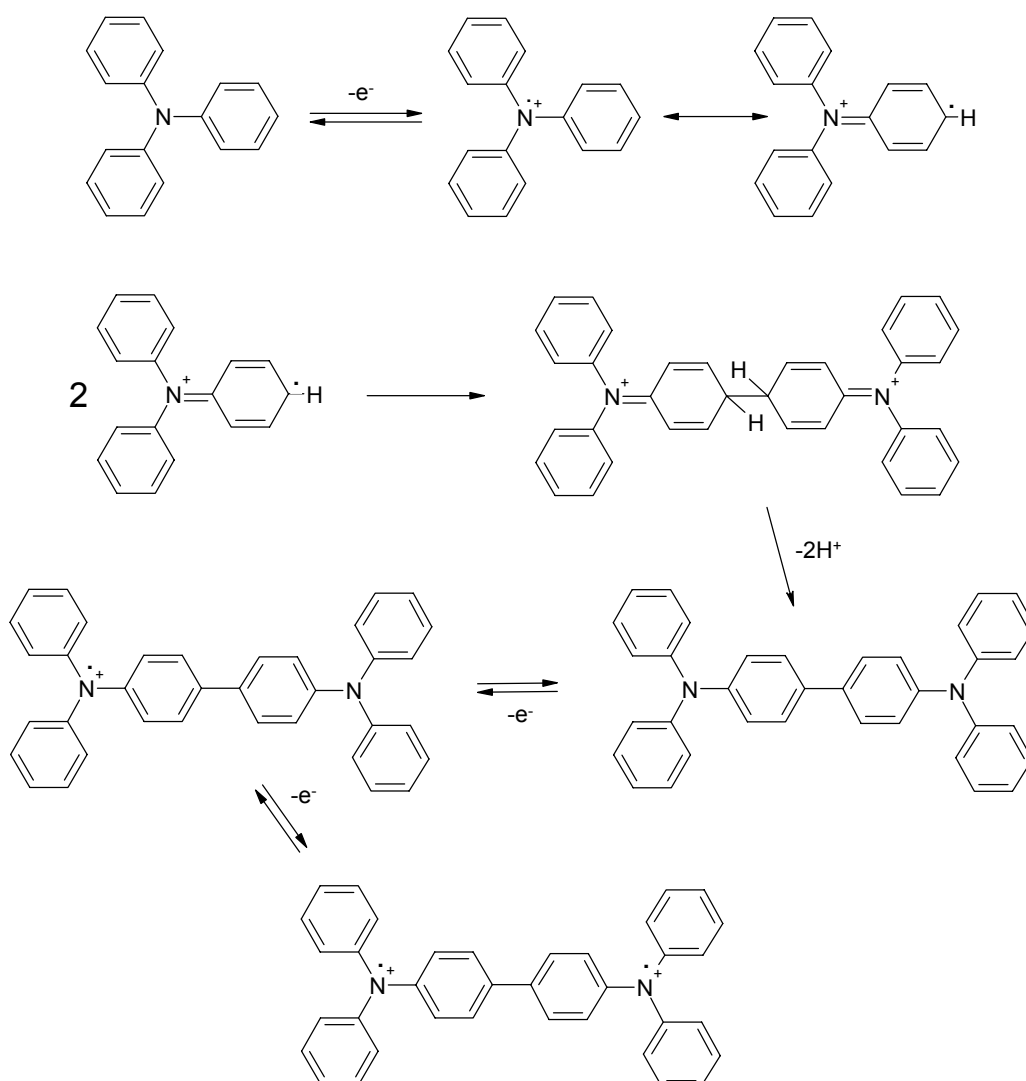


Abbildung 9-1: Mechanismus für die Dimerisierung von Triphenylamin.

⁹² a) E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3498.
b) R. F. Nelson, R. H. Philip, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 713.

Der elektrochemischen Oxidation zweier Triphenylamin-Monomere folgt die Dimerisierung und die Abspaltung zweier Protonen jeweils als chemischer Reaktionsschritt. Das entstandene Benzidin wird bei dem angelegten Potential sofort zweifach elektrochemisch oxidiert, weil diese reversiblen Oxidationen bei einem niedrigeren Potential erfolgen als die Oxidation des Monomers. Ein derartiger ECCE-Mechanismus wird generell als wahrscheinlicher Mechanismus für die anodische Polymerisation von Monomerbausteinen wie zum Beispiel Pyrrol-, Thiophen- oder Azulen-Derivaten angenommen⁹³ und wegen der Eliminierung zweier Protonen auch als Kondensation bezeichnet. Um Polymerfilme zu erhalten, müssen die entstandenen Dimere nach demselben Mechanismus mit Monomerbausteinen weiterreagieren. Die elektrochemische Dimerisierung von Triphenylamin wurde ESR-spektroskopisch verfolgt⁹⁴. Es hat sich gezeigt, daß die entstandenen Benzidin-Dikationen nicht ESR-aktiv sind, was bedeutet, daß keine ungepaarten Elektronen vorhanden sind^{94, 95}.

Die bei der Dimerisierung von Triphenylaminderivaten entstandenen Benzidine und auch die in Kapitel 3 beschriebene Verbindung **7**, die zwei stark gekoppelte Triarylamin-Redoxzentren mit freien Parapositionen enthält, sind zweifach reversibel oxidierbar⁴⁸. Dies liegt vermutlich daran, daß die Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren die Ladung stabilisiert. Deshalb wurden die Verbindungen **31**, **32** und **33** synthetisiert, die im Vergleich zu **7** schwächer gekoppelte Triarylamin-Redoxzentren mit freien *para*-Positionen enthalten. Verbindung **33** unterscheidet sich durch *meta*-verknüpfte Redoxzentren von **31** mit *para*-verknüpften Redoxzentren.

Zwischen *meta*-verknüpften Redoxzentren sollte im Vergleich zu *ortho*- oder *para*-Verknüpfung nur eine geringe Kopplung bestehen^{33, 49}. Die Verbindungen **31**, **32** und **33** könnten an beiden Enden elektrochemisch dimerisieren, was dann zu einer Polymerisation führen würde. In den entstandenen Polymeren könnten bei Dotierung „High-Spin“-Zustände vorliegen. *Meta*-verknüpfte Redoxzentren haben die Eigenschaft, Triplett-Spinzustände zu begünstigen⁵⁰. In konjugierten Polymeren läßt sich eine Fernkopplung zwischen mehreren Spin-Zentren erhoffen. So könnte im Festkörper eine kollektive Wechselwirkung zwischen Triplett-Zentren erreicht

⁹³ a) M. Zhou, J. Heinze, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 8451.

b) J. Heinze, *Topics in Current Chemistry*, Vol 152, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **1990**, 1.

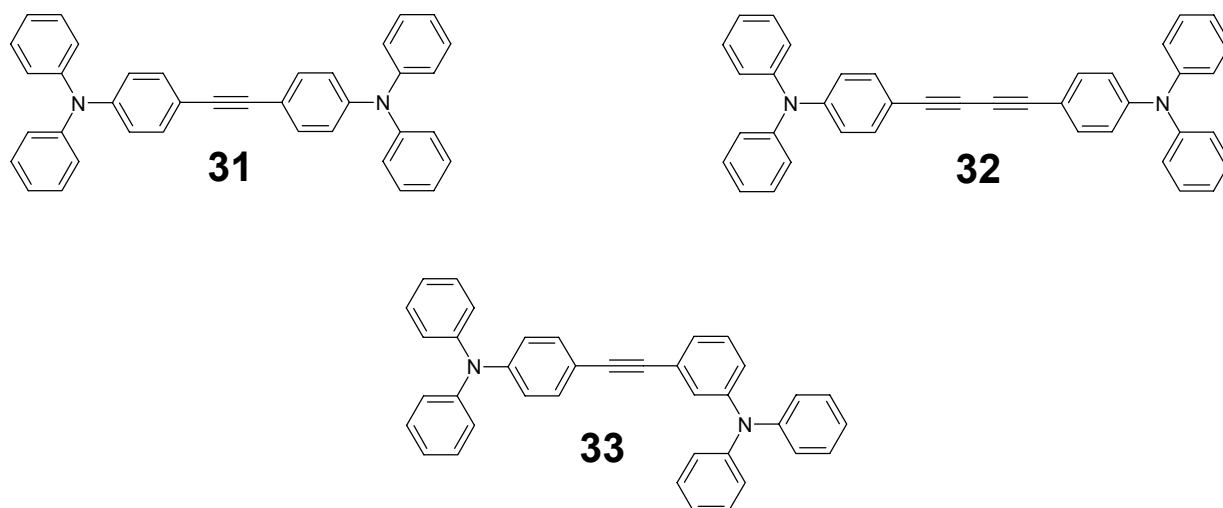
c) F. X. Redl, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**.

d) A. Mirlach, J. Salbeck, J. Daub, *Dechema-Monographien*, **1989**, *117*, 367.

⁹⁴ R. Fáber, G. F. Mielke, P. Raptá, A. Stasko, O. Nuyken, *Collekt. Czech. Chem. Com.* **2000**, *65*, 1403.

⁹⁵ P. Raptá, R. Fáber, L. Dunsch, A. Neudeck, O. Nuyken, *Spectrochim. Acta A*, **2000**, *56A*, 357.

werden. Daraus resultieren bei einer parallelen Ausrichtung der Spinzustände ferromagnetische Eigenschaften⁵¹.



9.1 Synthese

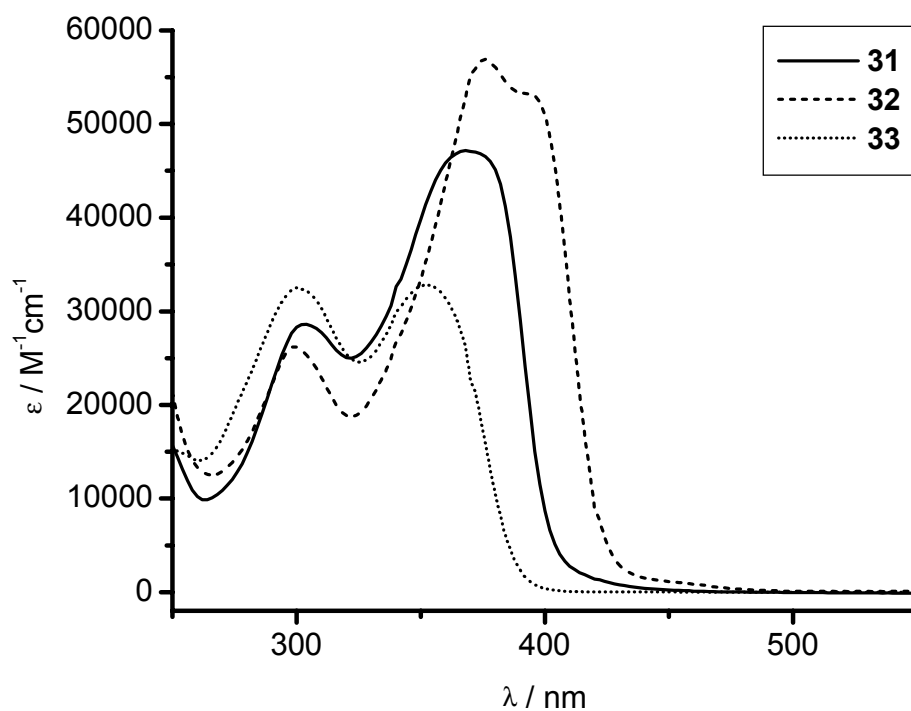
Die Synthese von **31** und **32** erfolgte analog zu den Tetramethoxy-substituierten Derivaten **2** und **3**. Verbindung **33** wurde durch Pd-katalysierte Kupplung von *N,N*-Diphenylamin mit *N,N*-Diphenyl-3-brom-4'-tolanamin hergestellt.

9.2 UV-Spektren

Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **31**, **32** und **33** wurden in Methylenchlorid gemessen, die Maxima und Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 9-1 angegeben. Alle drei Verbindungen weisen je zwei-, **32** sogar drei Maxima auf (Abbildung 9-2).

Tabelle 9-1: UV/Vis-Maxima von **31**, **32** und **33** in Methylenchlorid.

	$\tilde{\nu}_{\max} / \text{nm (cm}^{-1}\text{)}$	$\epsilon_{\max} / (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
31	303 (33000)	28200
	368 (27170)	46800
32	299 (33440)	25800
	376 (26600)	56500
	393 (25450)	52850
33	300 (33330)	32600
	352 (28410)	32900

Abbildung 9-2: UV/Vis-Spektren der Verbindungen **31**, **32** und **33** in Methylenchlorid.

9.3 Elektrochemische Untersuchungen

9.3.1 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in Methylenchlorid bei 0.2 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP) durchgeführt, in polaren Solventien wie Acetonitril sind die Verbindungen **31**, **32** und **33** für elektrochemische Messungen nicht löslich genug. Alle drei Verbindungen sind bei der elektrochemischen Oxidation chemisch nicht reversibel. An der Elektrode konnte unter semiinfiniten Bedingungen die Bildung eines blauen Feststoffs beobachtet werden, der in der Meßlösung zu Boden fällt. Dies deutete auf die Entstehung eines unlöslichen Oligomers hin. Auch bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ($10\text{--}20\text{ mV s}^{-1}$) konnte jedoch kein Anwachsen eines Polymerfilms auf der Elektrode beobachtet werden. Deshalb wurden die Versuchsbedingungen dahingehend geändert, daß die Elektrode auf der flachen Oberfläche einer Glashalbkugel aufgesetzt wurde⁹⁶. Diese Oberfläche war ungeschliffen, so daß ein ausreichender Stofftransport in der Lösung zur Elektrode ermöglicht wurde. Unter diesen Bedingungen einer „Pseudodünnschicht“ konnten alle drei Verbindungen aus 0.001 M Lösung auf der Elektrode potentiodynamisch aufpolymerisiert werden. Hierzu wurden Vorschubgeschwindigkeiten von 5, 20 und 10 mV s^{-1} (**31**, **32** und **33**) gewählt. Die auf der Elektrode aufpolymerisierten Filme erscheinen als goldener glänzender Belag. Sie wurden in monomerenfreier Lösung bei Vorschubgeschwindigkeiten von 20–300 mV cyclovoltammetrisch vermessen. Abbildung 9-3 zeigt jeweils für **31**, **32** und **33** die CVs der potentiodynamischen Polymerisation und daneben die CVs der Polymerfilme in monomerenfreier Lösung (Methylenchlorid bei 0.2 M Leitsalzkonzentration TBAHFP). Hierbei konnte für alle drei Verbindungen beobachtet werden, daß der Strom proportional zur Vorschubgeschwindigkeit anwächst, wie es für auf der Elektrode aufpolymerisierte Filme zu erwarten ist, da keine Diffusionsschicht vorhanden ist. Dieser lineare Zusammenhang wird in Abbildung 9-4 für die Polymere von **31**, **32** und **33** durch eine Auftragung der maximalen Stromstärke gegen die Vorschubgeschwindigkeit verdeutlicht. Am besten ist die Linearität für den Polymerfilm von **33** erfüllt. Bei schnelleren Vorschubgeschwindigkeiten beobachtet man zunehmend ein Abweichen vom linearen Verhalten. Im Gegensatz dazu wächst der Strom im diffusionskontrollierten CV-Experiment proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit an.

⁹⁶ R. Carlier, J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, 5, 831.

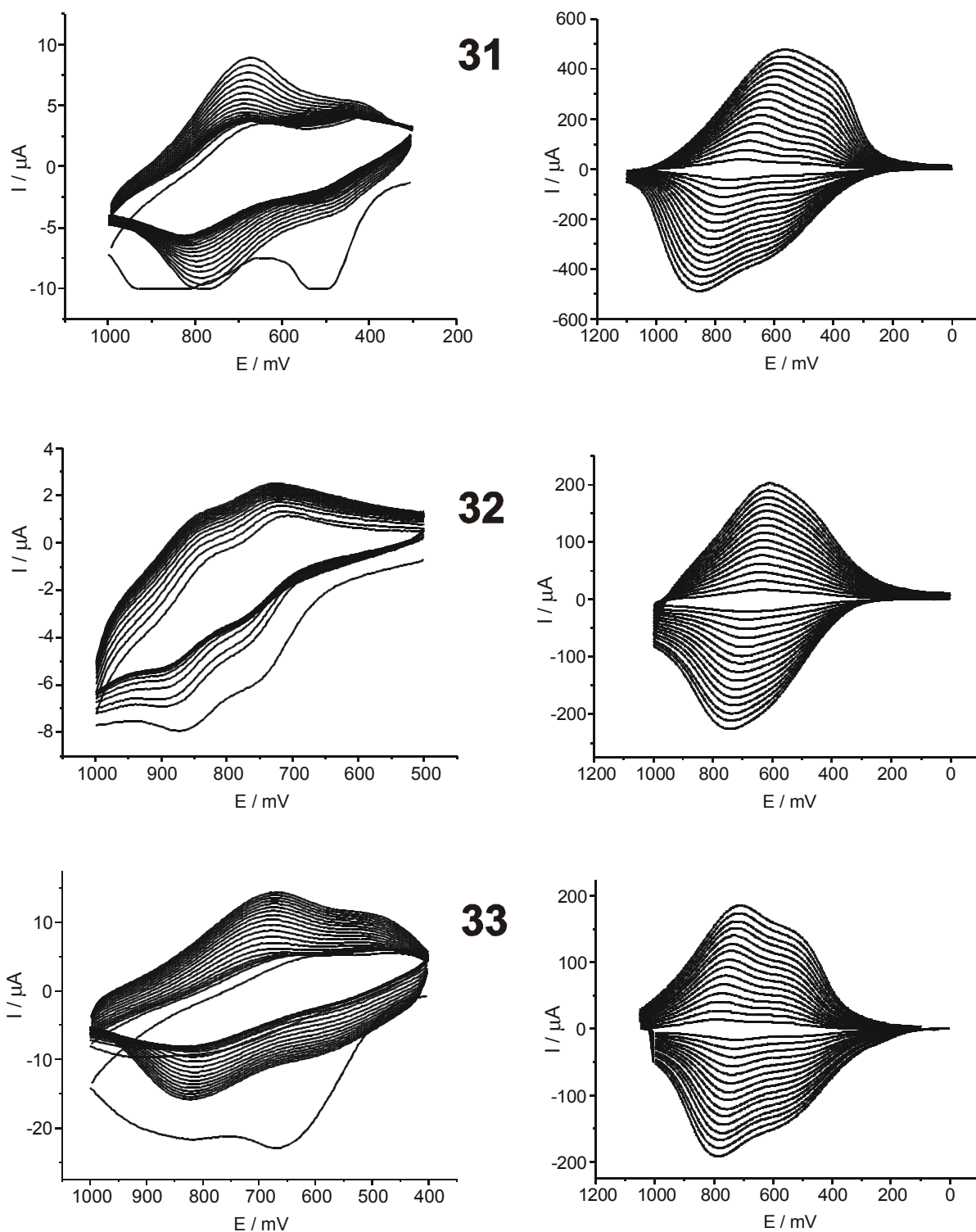


Abbildung 9-3: CVs der potentiodynamischen Polymerisation der Monomere von **31**, **32** und **33** (in CH_2Cl_2 , 0.2 M TBAHFP) auf der Elektrode und CVs der Filme vs. Ag/AgCl in monomerenfreier Lösung (CH_2Cl_2 , 0.2 M TBAHFP) mit Vorschubgeschwindigkeiten von 20 bis 300 mV s^{-1} in Schritten von 20 mV s^{-1} .

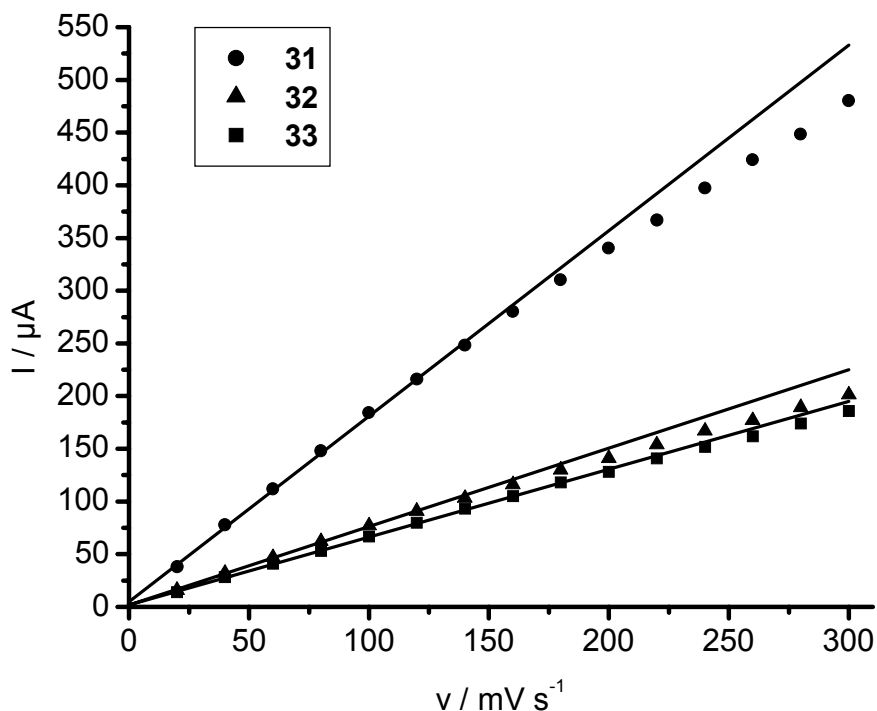


Abbildung 9-4: Auftragung⁹⁷ der Stromstärke I gegen die Vorschubgeschwindigkeit v für die Polymerfilme von **31**, **32** und **33**.

Weiterhin findet man bei CV-Experimenten ohne Diffusion auch keine Peakseparation zwischen Oxidation und Rückreduktion, was auf die aus **31**, **32** und **33** gebildeten, an der Elektrode abgeschiedenen Filme teilweise zutrifft: Bei schnelleren Vorschubgeschwindigkeiten ist zunehmend ein Abweichen von diesem idealisierten Verhalten zu beobachten. Die Ursache dafür könnte in unkompensiertem Widerstand R_u liegen, denn die Stromstärke I und damit der Spannungsabfall $E_u = I \times R_u$ nehmen bei schnelleren Vorschubgeschwindigkeiten zu. Der aus Verbindung **33** entstandene Polymerfilm weicht am geringsten vom idealen Verhalten ab, dagegen zeigt der Film aus **31** bereits bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten (100 mV s^{-1}) deutliche Peakseparationen (ca. 150 mV). Die CVs aller drei Filme zeigen zwei Wellen. Dies erinnert sehr an die CVs der stabilen Monomerverbindungen **2** und **3** und läßt darauf schließen, daß sich der Oxidationsprozeß in zwei verschiedene Bereiche unterteilen läßt. Da die entstandenen Polymere aus Benzidin-Untereinheiten bestehen sollten, könnte man sich

⁹⁷ Die abgebildeten Bestgeraden wurden für die Polymerfilme von **31** und **32** mit den ersten sechs und für **33** mit den ersten neun Wertepaaren bestimmt.

vorstellen, daß jede Benzidin-Substruktur zunächst einmal und dann bei etwas höherem Potential vollständig oxidiert wird. Um dieses Detail näher zu untersuchen, wurden spektroelektrochemische Messungen durchgeführt. Die cyclovoltammetrischen Messungen ergaben weiter, daß bereits die erste Oxidation der Monomere nicht reversibel ist. Die Verbindungen **31** und **33** konnten auch polymerisiert werden, wenn man nicht über den Anstieg der ersten Oxidationswelle hinaus oxidiert. Hieraus kann man schließen, daß bereits das Monokation polymerisiert. Es ist ein Mechanismus analog zur Polymerisation von Triphenylamin denkbar: Durch (elektrochemische) Oxidation werden Monoradikalkationen gebildet. Zwei Monoradikalkationen dimerisieren anschließend an der freien *para*-Position eines Phenylrings unter Abspaltung von zwei Protonen. Das entstandene Dimer wird oxidiert und kann an den elektronisch nahezu isolierten endständigen Arylaminen weiterreagieren. Dagegen ist eine Ladung an den internen Redoxzentren durch die entstandene stark koppelnde Benzidin-Substruktur stabilisiert. Die Oxidation der internen Redoxzentren sollte bei niedrigerem Potential erfolgen als die der äußeren. Deshalb werden in den Dimeren vermutlich erst alle internen Redoxzentren oxidiert, bevor die Oxidation eines äußeren Redoxzentrums zur weitergehenden Oligomerisation führt.

Bei Verbindung **33** ist eine Kopf-Kopf- (A-A bzw. B-B) oder eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung (A-B) möglich (Abbildung 9-5). Da die *meta*- und *para*-substituierten Redoxzentren A und B sicherlich bei leicht unterschiedlichem Potential oxidiert werden, wird bevorzugt eine Verknüpfung gleichartiger Redoxzentren (A-A bzw. B-B) erfolgen. Wenn man davon ausgeht, daß eine *meta*-Verknüpfung (nahezu) isolierend ist, sind in den Polymeren von **33** sowohl bei Kopf-Kopf- als auch bei Kopf-Schwanz-Verknüpfung nur Elektronentransfer-Übergänge innerhalb der Benzidin-Substrukturen möglich. Dagegen können in den Polymerfilmen aus **31** Elektronentransferprozesse in der Benzidin- und in der Tolan-Substruktur erfolgen.

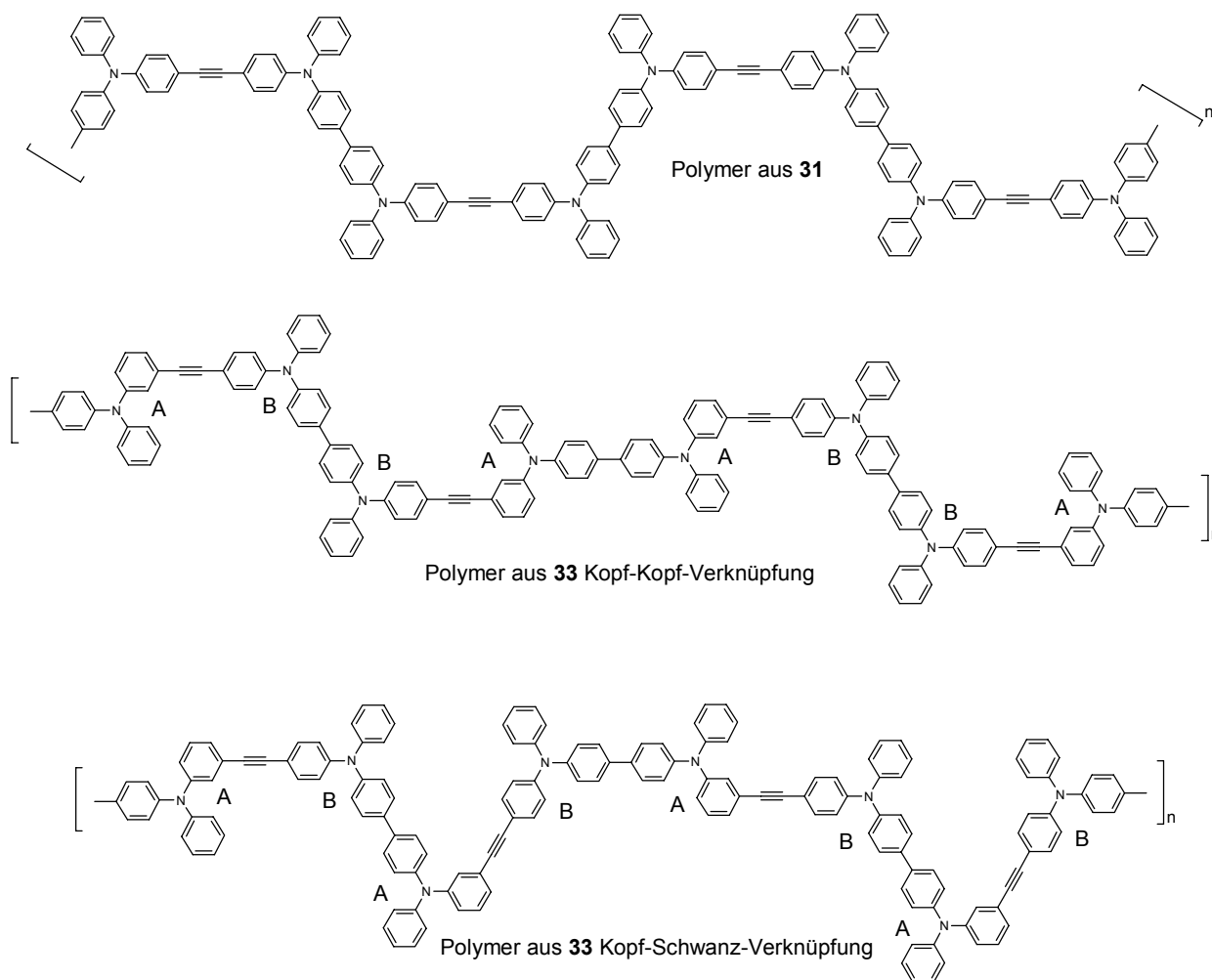


Abbildung 9-5: Polymere aus 31 und 33.

9.3.2 Spektroelektrochemie von 31, 32 und 33

Die Verbindungen 31, 32 und 33 wurden in Methylenchlorid auf einer Platinelektrode in der Spiegeloptik-Meßanordnung, beschrieben in Kapitel 13, potentiodynamisch (mit etwa 5 Cycles) aufpolymerisiert. Um „Pseudodünnschicht“-Bedingungen zu erhalten, wurde eine Schichtdicke zwischen Elektrode und Zellboden von etwa 200 μm gewählt. Die Polymerfilme durften nur eine sehr geringe Stärke erreichen, da sie sonst für die spektroskopischen Messungen zu stark absorbierten. Durch diese geringe Stärke waren keine aussagekräftigen elektrochemischen Messungen möglich, die bei Kenntnis der Elektrodenoberfläche Rückschlüsse auf die aufpolymerisierte Menge an Ladungsträgern und somit eine Berechnung der Extinktionskoeffizienten zugelassen hätten.

Die Abbildungen 9-6 und 9-7 zeigen die Differenzspektren bei der Dotierung der Polymerfilme von **31** und **33**. Die jeweiligen Absorptionsbanden von **31** und **33** sind sich in ihrer Form sehr ähnlich. Dies deutet darauf hin, daß die Absorptionsspektren der entstandenen Polymere durch die entstandenen Benzidin-Substrukturen dominiert werden. In den Spektren der Polymerfilme der Verbindungen **31** und **33** ist bei der Dotierung (Oxidation) das Herauswachsen einer langwelligen breiten unstrukturierten Bande mit einem Maximum bei 6800 bzw. 6550 cm^{-1} zu beobachten, die bei vollständiger Dotierung größtenteils wieder zurückgeht. Diese Bande kann als IV-CT-Bande interpretiert werden, die durch Elektronentransferübergänge zwischen verschiedenen Ladungszentren im Molekül, hauptsächlich innerhalb der Benzidin-Substrukturen, verursacht wird. Des weiteren ist das Herauswachsen einer für Triarylaminradikal-Verbindungen typischen Radikalbande bei etwa 13000 cm^{-1} und einer weiteren Bande bei 20000 cm^{-1} zu beobachten, die während der gesamten Dotierung anwächst.

Für die Polymerfilme im Neutralzustand wurden die Extinktionskoeffizienten der Monomere angenommen. Diese Näherung scheint allerdings relativ ungenau zu sein, da sich die Extinktionskoeffizienten der Polymere von **31** und **33** etwa um den Faktor Drei unterscheiden, während diese Verbindungen, die beide aus Benzidin-Substrukturen bestehen, vergleichbare Extinktionskoeffizienten haben sollten.

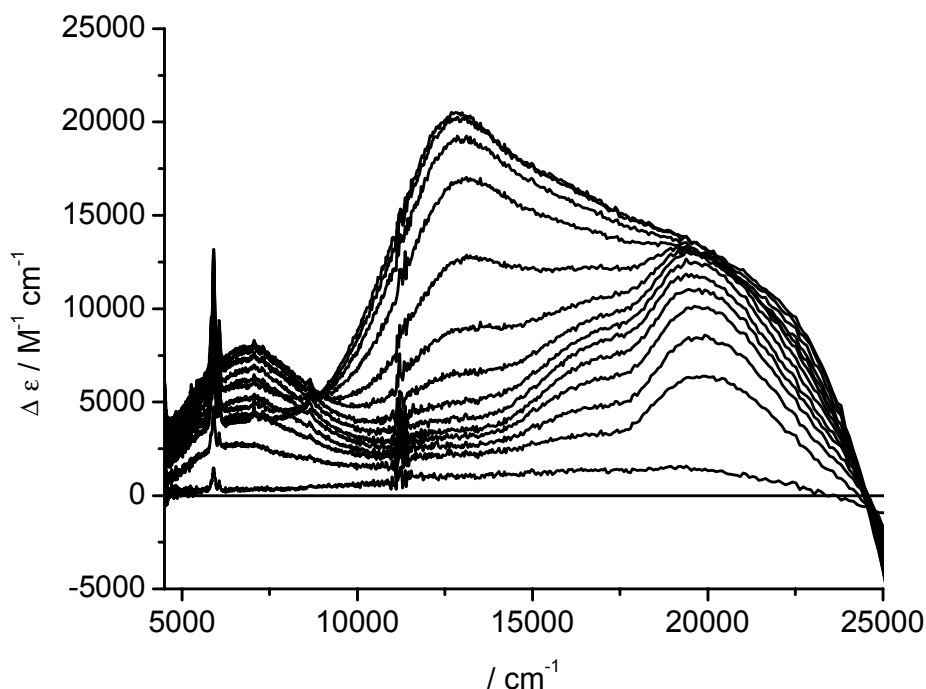


Abbildung 9-6: Differenzspektren der Oxidation eines Polymerfilms aus **31**.

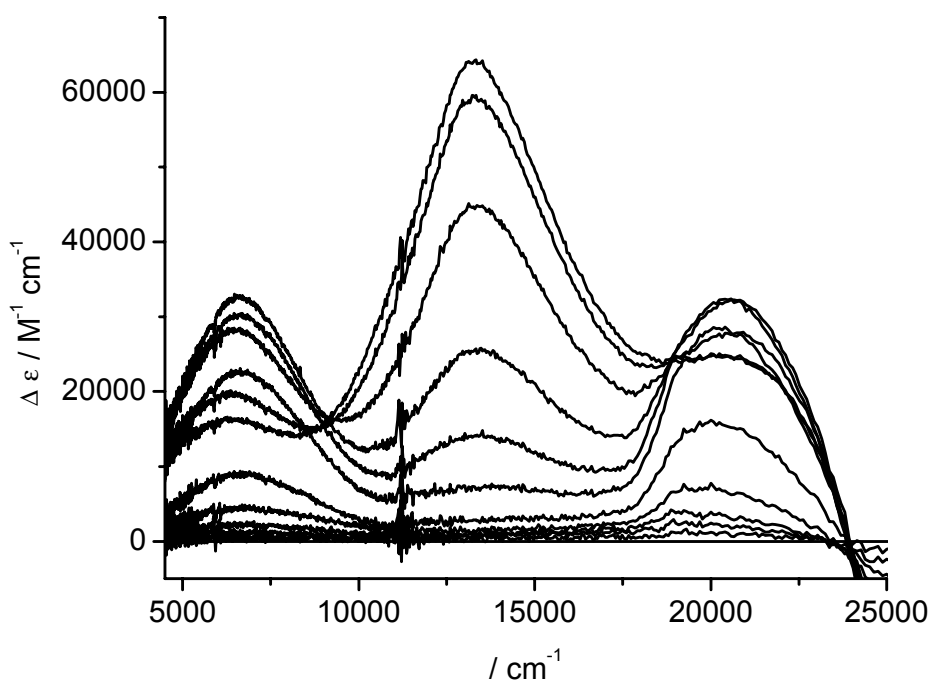


Abbildung 9-7: Differenzspektren der Oxidation eines Polymerfilms aus **33**.

Verbindung **32** zeigt im Gegensatz zu **31** und **33** keine IV-CT-Bande. Es ist lediglich die Abnahme einer Bande bei 28570 cm^{-1} und das Herauswachsen einer Bande zwischen 16660 und 8330 cm^{-1} zu beobachten, bei der es sich um eine Triarylaminradikalbande handeln könnte. Auch bei weiteren Messungen von **32** konnte keine IV-CT-Bande beobachtet werden. Da sich diese Spektren jedoch im UV/Vis-Bereich voneinander unterscheiden, muß davon ausgegangen werden, daß es bei diesen Messungen nicht gelungen ist, **32** reproduzierbar auf der Elektrode aufzupolymerisieren. Deshalb wird von einer Abbildung dieser Spektren abgesehen.

Für die elektrochemische Stabilität der Polymerfilme von **31** und **33** spricht, daß nach der Rückreduktion der Polymere das Ausgangsspektrum wieder erhalten werden konnte. Dies trifft allerdings auch für die beiden unterschiedlichen Messungen an den Filmen aus **32** zu.

Abbildung 9-8 zeigt die IV-CT-Banden des Tolans **3**, des Benzidins **4**, des Polymerfilms von **31** und des Polymerfilms von **33** in Methylenchlorid. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, wurden die Banden so multipliziert, daß sie gleichgroße Extinktionen haben. Zunächst einmal ist anzumerken, daß IV-CT- und Radikalbande in den Monomerverbindungen **3** und **4** stärker separiert sind als in den Polymerfilmen von **31** und **33**, die eine breitere IV-CT-Bande aufweisen als die Monomere. Dies ist allerdings auch zu erwarten, zumal die Strukturen und Kettenlängen in den Polymerfilmen nicht einheitlich sein sollten. Durch die Überlagerung energetisch

unterschiedlicher Subbanden erhält man Absorptionsspektren mit außerordentlich breiten IV-CT- und Radikalbanden.

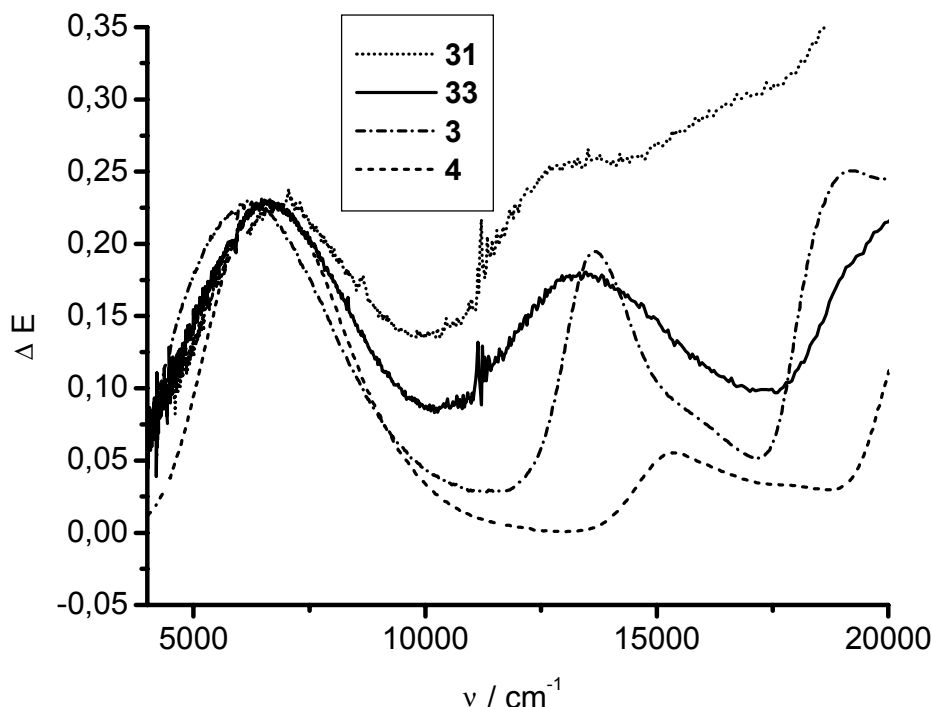


Abbildung 9-8: Differenzspektren der IV-CT-Banden von 3^+ , 4^+ , eines Polymerfilms von **31** und eines Polymerfilms von **33** bei halber maximaler Dotierung.

Die IV-CT-Bande des Benzidin-Kations 4^+ ($\tilde{\nu}_{\max} = 6360 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 28040 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ist gegenüber der des Tolan-Kations 3^+ ($\tilde{\nu}_{\max} = 6190 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 21850 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) hypsochrom verschoben. Dagegen ist das Maximum der IV-CT-Bande des Films von **33** ($\tilde{\nu}_{\max} = 6550 \text{ cm}^{-1}$) zu **31** ($\tilde{\nu}_{\max} = 6800 \text{ cm}^{-1}$) bathochrom verschoben. Die IV-CT-Bande in **33** ist der des Benzidin-Monomers 4^+ in Bandenform und energetischer Lage (6550 und 6360 cm^{-1}) relativ ähnlich. Dies könnte dadurch bedingt sein, daß in **33** die Benzidin-Substrukturen nahezu isoliert sind, denn die Amin-Redoxzentren zweier Benzidineinheiten sind (sowohl bei Kopf-Kopf-, als auch bei Kopf-Schwanz-Verknüpfung) über die *meta*-Tolanbrücken der Monomere verknüpft (Abbildung 9-5). *Meta*-Verknüpfungen sind aber dafür bekannt, daß sie (wenn überhaupt) nur eine sehr schwache Kopplung vermitteln^{33,49}. Die IV-CT-Bande in **33** kann deshalb idealisiert als reine Benzidin-Bande angesehen werden. Dagegen sind im Polymerfilm von **31** zwei Benzidin-Substrukturen über eine ebenfalls stark koppelnde *para*-Tolanbrücke gekoppelt, die Kopplungselemente betragen im *p*-Tolan **3** $V = 1200 \text{ cm}^{-1}$, im Benzidin **4** $V = 1550 \text{ cm}^{-1}$. Somit kann die IV-CT-

Bande des Polymerfilms von **31** als Überlagerung einer Benzidin- und einer *p*-Tolanbande beschrieben werden, wobei terminale Tolan-Substrukturen wiederum andere Absorptionsenergien haben als interne. Dafür spricht auch, daß die Banden im Absorptionsspektrum von **31** noch breiter und unstrukturierter sind als im Spektrum von **33**. Außerdem könnte sich dadurch teilweise erklären lassen, daß der Extinktionskoeffizient der IV-CT-Bande des Polymerfilms aus **33** ($\epsilon = 32500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dem von **4**⁺ ($\epsilon = 28040 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) relativ ähnlich ist, wogegen man für **31** ($\epsilon = 8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu **3**⁺ ($\epsilon = 21850 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) einen geringeren Extinktionskoeffizienten beobachtet. Allerdings sind die Werte für die Extinktionskoeffizienten der Polymerfilme sehr ungenau.

Während in **33** jeweils zwei als Benzidin verknüpfte Redoxzentren von den restlichen Redoxzentren nahezu isoliert sind, könnte in **31** auch eine Wechselwirkung über mehrere Redoxzentren hinweg ermöglicht sein. Die Form der IV-CT-Banden sind sich jedoch relativ ähnlich, was gegen einen großen Anteil einer derartigen Fernkopplung spricht. Eventuell sind für eine Fernkopplung noch weitaus stärkere Kopplungen nötig, als sie mit *p*-Tolanbrücken erreicht werden können. Die Kopplung im *p*-Tolan **3** ist zwar im Vergleich zu anorganischen IV-Verbindungen^{5, 15a} sehr hoch, andererseits ist sie aber im *p*-Tolan **33** schwach genug, daß diese Verbindung polymerisiert.

9.4 Diskussion

Mit **31**, **32** und **33** konnte gezeigt werden, daß Verbindungen, die mehrere schwach gekoppelte Triarylamin-Redoxzentren mit freien *para*-Positionen enthalten, polymerisieren können. Charakteristisch für die entstandenen Polymere ist das Vorhandensein von Benzidin-Substrukturen. Der Polymerfilm aus **31** zeigt in den spektroelektrochemischen Untersuchungen sowohl Eigenschaften dieser Benzidin-Einheiten als auch die der Tolan-Monomere. Dagegen läßt sich der Polymerfilm aus **33** idealisiert als Benzidin-Polymer betrachten, in dem zwischen den einzelnen *meta*-verknüpften Benzidin-Substrukturen keine Wechselwirkung besteht. Durch die Polymerisation von Bausteinen mit schwach bis überhaupt nicht gekoppelten Triarylaminen lassen sich demnach Polymere erhalten, die sich wie Benzidin-Monomere verhalten.

Von *Y. Nishikitani et al.* wurden Bis(*N*-methyl-*N*-phenyl)-1,4-phenyldiamin- und Bis(*N*-methyl-*N*-phenyl)-4,4'-biphenyldiamin-Monomere an den Phenyl-Substituenten in *para*-Position über nichtkonjugierte C(CH₃)H- bzw. C(C₂H₅)H-Brücken verknüpft³⁹. Auch diese Polymere zeigen nahezu dieselben elektrochemischen und optischen Eigenschaften wie die Monomere.

Neben kettenartigen Polymerverbindungen wie **(31)_n**, **(32)_n** und **(33)_n** könnten z. B. aus Triphenylamin-substituierten Truxenon- oder Phosphoniumsalzderivaten auch zwei- oder dreidimensionale Polymerstrukturen synthetisiert werden. Durch das Einbinden von funktionellen Farbstoffen in derartige Polymere wären dann neuartige Materialien zugänglich.

Von *A. J. Heeger et al.* wurden die optischen Eigenschaften leitender Polymere diskutiert⁹⁸. Die Absorptionsspektren dieser Polymere erlauben Rückschlüsse auf den Ladungstransport-Mechanismus innerhalb der Polymerketten, der über lokalisierte Zustände zwischen Valenz- und Leitungsband erfolgt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Ladungstransportmechanismen wurde von *J. L. Brédas* und *G. B. Street* gegeben⁹⁹.

Da der Elektronentransfer im Polymer aus **33** nur innerhalb der Benzidin-Substrukturen erfolgt und im Polymerfilm aus **31** innerhalb der Benzidin- und Tolan-Einheiten, kann bei beiden Polymerfilmen nicht von der Ausbildung eines Leitungsbandes bzw. einem Ladungstransport innerhalb der gesamten Polymerkette ausgegangen werden. Hierfür müßte die Kopplung zwischen den Redoxzentren innerhalb einer Monomereinheit deutlich erhöht werden, was zur Folge hätte, daß derartige Monomere nicht mehr polymerisieren.

Im Gegensatz zu vielen leitenden (bzw. halbleitenden) Polymeren^{93c, 98, 100} sind die Filme aus **31** und **33** auch bei vollständiger Dotierung stabil, sie lassen sich in mehreren Cyclen reversibel oxidieren.

Für weitergehende Untersuchungen wie Leitfähigkeitsmessungen etc. eignen sich die Polymerfilme von **31**, **32** und **33** nicht, da sie nur schlecht an der Elektrode haften und auch nicht als zusammenhängendes Material von der Elektrode abgelöst werden konnten. Es ist ein Nachteil dieser Verbindungen, daß sie nur unter „Pseudodünnschicht“-Bedingungen Polymerfilme bilden. Diese Eigenschaften könnten allerdings durch Modifikation der Monomerbausteine optimiert werden.

⁹⁸ a) *A. J. Heeger, Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660.

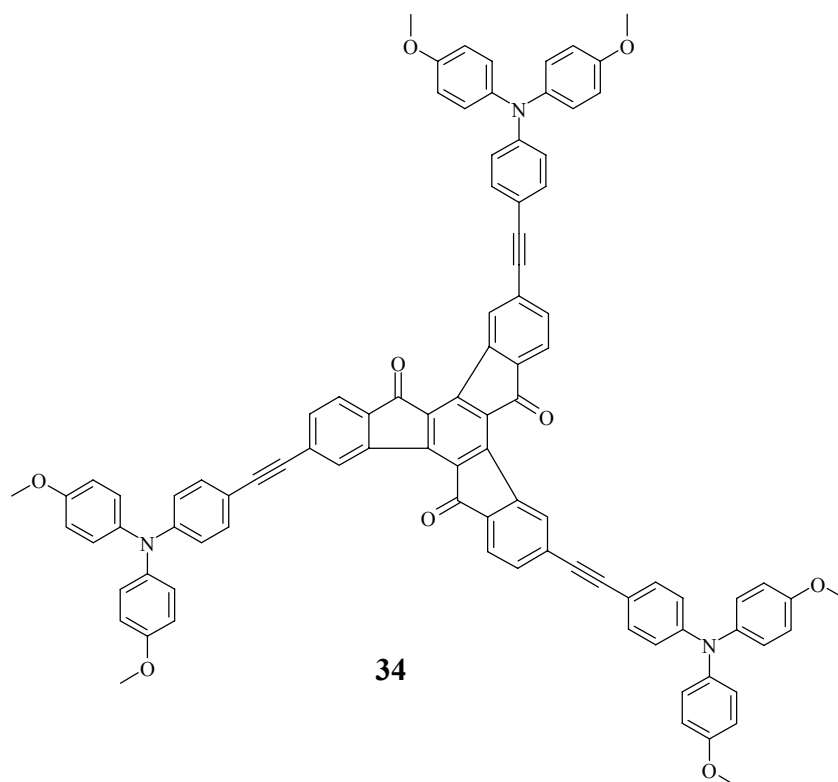
b) *A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, Chem. Rev.* **1988**, *88*, 183.

⁹⁹ *J. L. Brédas, G. B. Street, Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309.

¹⁰⁰ *J. Heinze, K. Hinkelmann, M. Dietrich, J. Mortensen, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1225.

10 Truxenonderivate: Lineare und nichtlineare optische Eigenschaften

Die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften des donorsubstituierten Truxenonderivates **34** sind bereits untersucht worden^{34a, 43}. Dabei hat sich das Truxenongerüst als starker Akzeptor erwiesen. IV-CT-Übergänge konnten weder während der Oxidation der Triarylaminendonoren noch bei der Reduktion der Carbonylfunktionen beobachtet werden. Durch verschiedene Kupplungsreaktionen an Tribromtruxenon sollten weitere Truxenonderivate synthetisiert und mit (spektro)elektrochemischen Methoden analysiert werden. Da diese Derivate auch nichtlineare optische Eigenschaften aufweisen können, die untersucht werden sollten, wird im Folgenden zunächst ein kurzer Einblick in die Grundlagen der **nichtlinearen Optik (NLO)** gegeben. Für eine weitergehende Behandlung dieses Themas sei auf Lit^{34a, 43} und darin zitierte Artikel verwiesen.



10.1 Kurze Einführung in die nichtlineare Optik

Ein Molekül hat nichtlineare optische Eigenschaften, wenn das induzierte Dipolmoment, das aus der Wechselwirkung der Elektronenhülle des Moleküls mit eingestrahlttem Licht (definiert als elektromagnetische Welle) resultiert, nennenswerte Polarisierbarkeiten zweiter oder auch höherer Ordnung enthält. Das induzierte Dipolmoment μ_i , kann man durch folgende Taylor-Reihe beschreiben¹⁰¹:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij}^T E_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk}^T E_j E_k + \frac{1}{6} \gamma_{ijkl}^T E_j E_k E_l + \dots, \quad \text{Gl. 23}$$

wobei μ_i^0 das statische Dipolmoment eines Moleküls ohne äußeres elektrisches Feld und α die Polarisierbarkeit erster Ordnung ist. Die Polarisierbarkeit zweiter und dritter Ordnung β_{ijk} und γ_{ijk} wird als erste und zweite Hyperpolarisierbarkeit bezeichnet.

Zu den NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung zählen die Frequenzverdopplung¹⁰² (Second Harmonic Generation, **SHG**) und der elektrooptische Effekt¹⁰³ (Pockels-Effekt), der die Änderung des Brechungsindex in einem angelegten elektrischen Feld beschreibt. Voraussetzung hierfür ist das Fehlen eines Inversionszentrums des einzelnen Moleküls und der makroskopischen Anordnung.

Die Größe des Hyperpolarisierbarkeitstensors β_{ijk} , kann bei organischen Molekülen in Lösung durch Frequenzverdopplungsmessungen bestimmt werden, indem man **Hyper-Rayleigh-Streuungsexperimente** (HRS-Messungen) durchführt. Die Zentrosymmetrie, die durch die regellose Anordnung der Moleküle im Lösungsmittel entsteht, wird lokal durch Orientierungsfluktuation gebrochen.

Die Schreibweise $\beta(-\omega_c; \omega_a, \omega_b)$ beschreibt nichtlineare optische Effekte in Kurzform: ω_a und ω_b sind die Ursprungsfrequenzen der elektromagnetischen Wellen, $-\omega_c$ ist die resultierende Frequenz, angedeutet durch das negative Vorzeichen. So lässt sich die Frequenzverdopplung als $\beta(2\omega; \omega, \omega)$ schreiben. Durch X, Y und Z werden die Ausbreitungsrichtungen dieser elektromagnetischen Wellen in Bezug auf die Molekülachsen beschrieben.

¹⁰¹ Für β existieren mehrere Konventionen, es gilt: $0.5 \beta^T = \beta^B = 3 \beta^{B*} = \beta^A = 2 \beta^X$, siehe auch: A. Willets, J. E. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7590. In Gleichung 23 ist $\beta = \beta^T$

¹⁰² W. P. Risk, *J. Opt. Soc. Am.* **1989**, A4, 128

¹⁰³ A. Yariv in *Quantum Electronics*, S. 327-330, Wiley, New York 1975

Für eindimensionale dipolare Donor-Akzeptor-substituierte π -Elektronensysteme, die einen CT-Übergang aufweisen, wurde 1977 von Oudar und Chemla¹⁰⁴ unter Annahme wesentlicher Vereinfachungen ein Modell entwickelt, das die Abhängigkeit der ersten Hyperpolarisierbarkeit¹⁰⁵ von linearen Moleküleigenschaften beschreibt. Man spricht vom Zweiniveau-Modell, da nur der Grundzustand und der erste angeregte Zustand berücksichtigt werden. Nur ein Tensorelement, das in Richtung des Charge-Transfer-Überganges liegt, hat einen wesentlich von Null verschiedenen Wert. Dieses Hyperpolarisierbarkeits-Tensorelement β_{zzz} wird durch Gleichung 24 beschrieben:

$$\beta_{zzz}^{B*} = \frac{1}{\hbar^2} \mu_{10}^2 \frac{(\mu_1 - \mu_0)}{\omega_{10}^2} \frac{\omega_{10}^4}{(\omega_{10}^2 - (2\omega)^2)(\omega_{10}^2 - \omega^2)} \quad \text{Gl. 24}$$

μ_{10} Übergangsmoment

$\mu_1 - \mu_0$ Differenz der Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand

ω_{10} CT-Übergangsfrequenz

ω zur Frequenzverdopplung eingestrahktes Licht

2ω frequenzverdoppeltes Licht

Aus Gleichung 24 geht hervor, daß man hohe Hyperpolarisierbarkeiten durch eine langwellige Übergangsfrequenz, durch eine große Differenz der Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand oder durch ein hohes Übergangsmoment μ_{10} erreichen kann, wobei $(\mu_{10})^2$ proportional zum Extinktionskoeffizienten des CT-Übergangs ist. Eine langwellige Übergangsfrequenz möchte man jedoch vermeiden, da dies einen Verlust an Transparenz bedeuten würde, wodurch entsprechende Moleküle für optische Anwendungen unbrauchbar wären.

Die meisten dipolaren Moleküle haben den Nachteil, daß sie in zentrischen Raumgruppen kristallisieren, wodurch sich NLO-Effekte zweiter Ordnung aufheben. Das ist bei Molekülen mit C_3 -Symmetrie vermutlich weniger oft der Fall¹⁰⁶. Allerdings konnte statistisch kein Zusammenhang zwischen molekularem Dipolmoment und zentrosymmetrischer Anordnung im

¹⁰⁴ J. L. Oudar, D. S. J. Chemla, *J. Phys. Chem.* **1977**, 66, 2664

¹⁰⁵ Hyperpolarisierbarkeit *erster* Ordnung bedeutet NLO-Eigenschaften *zweiter* Ordnung.

¹⁰⁶ M. S. Wong, C. Bosshard, P. Günter, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 837.

Kristall gefunden werden¹⁰⁷. Verbindungen mit C_3 -Symmetrie haben ein Oktupolmoment und werden deshalb oft als Oktupolmomentmoleküle bezeichnet¹⁰⁸. Zu dieser Verbindungsklasse gehören auch donorsubstituierte Truxenone. Im Gegensatz zu vielen dipolaren Farbstoffen sind derartige Verbindungen nicht sehr solvatochrom und weisen deshalb in einer polaren Umgebung keinen Verlust an Transparenz auf¹⁰⁹.

Unter Annahme von D_3 - oder D_{3h} -Symmetrie gibt es in Oktupolmomentmolekülen zwei entartete Charge-Transfer-Übergänge, bei denen die Übergangsmomente senkrecht zueinander stehen. Wenn die beiden angeregten Zustände miteinander koppeln, erhöht dies die Hyperpolarisierbarkeit, ohne daß dafür ein Verlust an Transparenz in Kauf genommen werden muß (Abbildung 10-1):

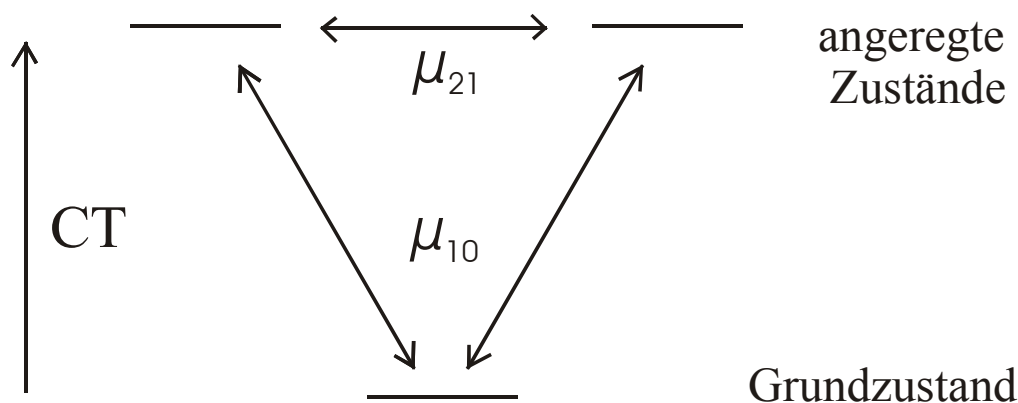


Abbildung 10-1: Entartete Charge-Transfer-Übergänge bei D_3 - oder D_{3h} -Symmetrie.

Zur Berechnung der Hyperpolarisierbarkeit dient das Dreiniveau-Modell¹¹⁰. Statt der Differenz der Dipolmomente des Grund- und angeregten Zustandes im Zweiniveau-Modell geht hier ein Matrixelement μ_{21} ein, das die Kopplung zwischen den beiden entarteten angeregten Zuständen

¹⁰⁷ J. K. Whitesell, R. E. Davis, L. L. Saunders, R. L. Wilson, J. P. Feagins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3267.

¹⁰⁸ a) J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1494.

b) J. J. Wolff, R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, 32, 121.

c) J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 99.

d) R. Wortmann, C. Glania, P. Krämer, R. Matschiner, J. J. Wolff, S. Kraft, B. Treptow, E. Barbu, D. Längle, G. Görlitz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1765.

e) J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 77.

¹⁰⁹ J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of organic Colorants*, Springer Verlag, Berlin, **1980**, S. 143ff.

¹¹⁰ M. Joffe, D. Yaron, R. J. Silbey, J. Zyss, *J. Chem. Soc.* **1992**, 97, 5607.

beschreibt. Es resultieren vier von Null verschiedene Tensorelemente, β_{xxx} , β_{xyy} , β_{yxy} , β_{yyx} , die alle den gleichen Betrag haben:

$$\beta_{xxx}^{B*} \propto \frac{\mu_{10}^2 \mu_{21}}{\omega_{10}^2} \quad \text{Gl. 25}$$

Für die Beobachtung und Nutzbarmachung makroskopischer NLO-Effekte erster Ordnung ist es notwendig, daß oktupolare Chromophore in einem nicht-zentrosymmetrischen Einkristall mit azentrischer Raumgruppe vorliegen¹⁰⁸. Dipolare Moleküle lassen sich alternativ auch in einer Polymermatrix durch Polung im elektrischen Feld orientieren.

10.2 Synthese der Truxenonderivate 38 - 41

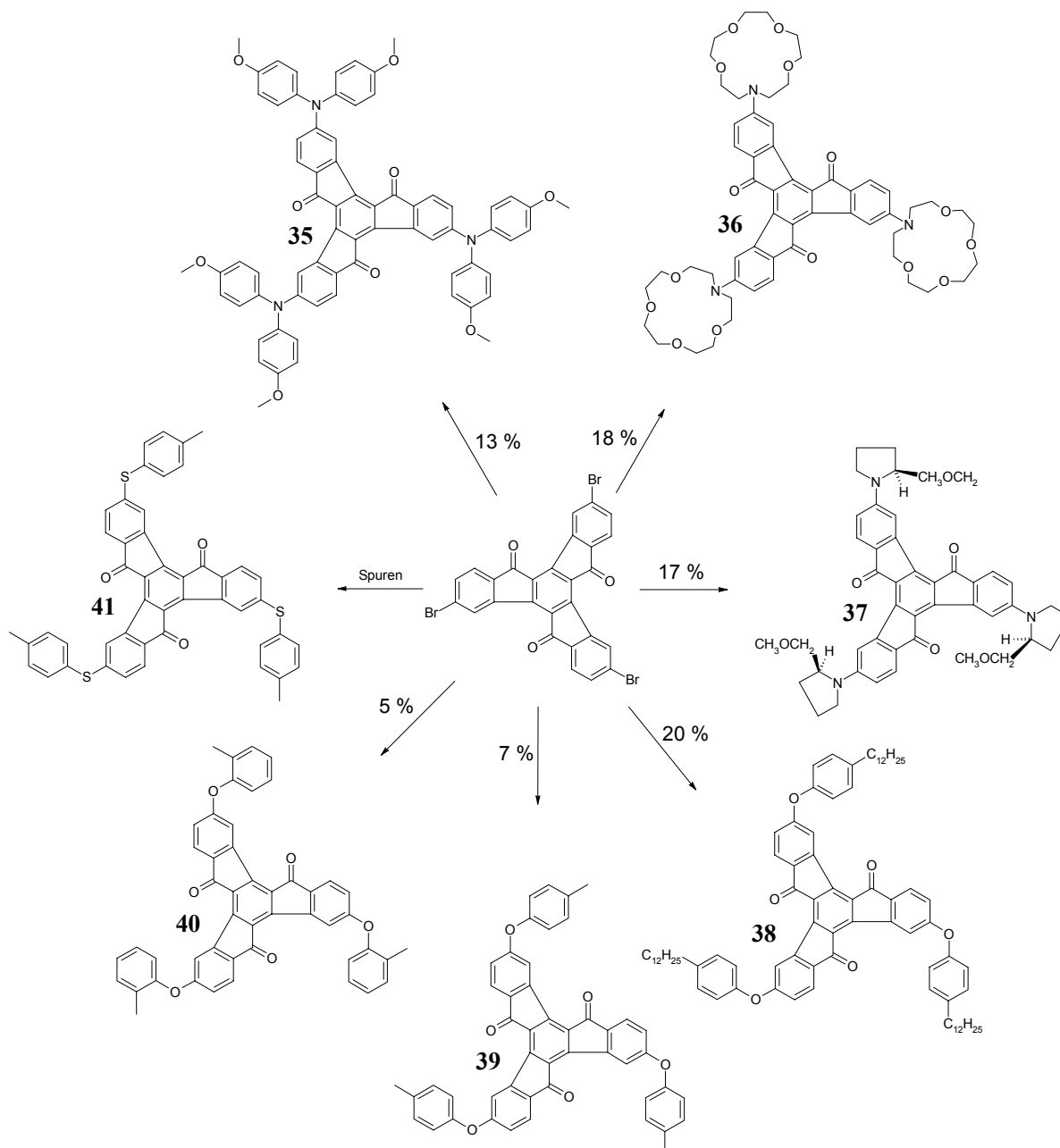
Die Verbindungen **35**, **36** und **37** wurden durch Pd-katalysierte Kupplungen von Tribromtruxenon mit den jeweiligen Aminen hergestellt. Bei Verbindung **35** befinden sich die Triarylamin-Redoxzentren direkt am Truxenongrundkörper, dadurch könnte eine Kopplung dieser Redoxzentren im Vergleich zu denen in Verbindung **34** begünstigt sein.

Verbindung **36** wurde hergestellt, um den Einfluß von Metallionen-Komplexierung auf die optischen Eigenschaften des Truxenon-Derivats zu untersuchen. Verbindung **37** wurde synthetisiert, um bei einer Kristallisation durch chirale Substituenten die Ausbildung eines nichtzentrosymmetrischen Kristalls zu erzwingen.

Um neben aminierten Truxenonen einen Zugang zu weiteren Derivaten zu finden, wurden an Tribromtruxenon verschiedene Veretherungsreaktionen ausprobiert. Die Synthese von Alkylethern ist bisher nicht gelungen. Durch Kupfer-katalysierte Veretherung¹¹¹ waren die Arylether **38 - 41** zugänglich, wobei der dreifache Thioether **41** nur in sehr geringen Mengen entstand und nicht von ein- und zweifach reagiertem Produkt isoliert werden konnte. Als Solvens wurde bei allen Reaktionen Benzonitril verwendet. Die Verbindungen **38**, **39** und **40** sind in herkömmlichen Solventien nur schlecht löslich. Deshalb können an diesen Ethern keine HRS-Messungen durchgeführt werden.

¹¹¹ A. V. Kalinin, J. F. Bower, P. Riebel, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2986.

Die niedrigen Ausbeuten dieser Reaktionen liegen zumindest bei den Amin-Derivaten darin begründet, daß die oxidationsempfindlichen Produkte zur Reinigung mindestens fünfmal chromatographiert werden müssen. Außerdem wurden alle Reaktionen aufgrund der schlechten Löslichkeit von Tribromtruxenon in herkömmlichen Solventien in Benzonitril durchgeführt, wogegen für Pd-katalysierte Aminierungen¹¹² und Veretherungen¹¹³ andere Lösungsmittel üblich sind.



¹¹² a) F. E. Goodson, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7527.

b) J. Louie, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11695.

¹¹³ G. Mann, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3224.

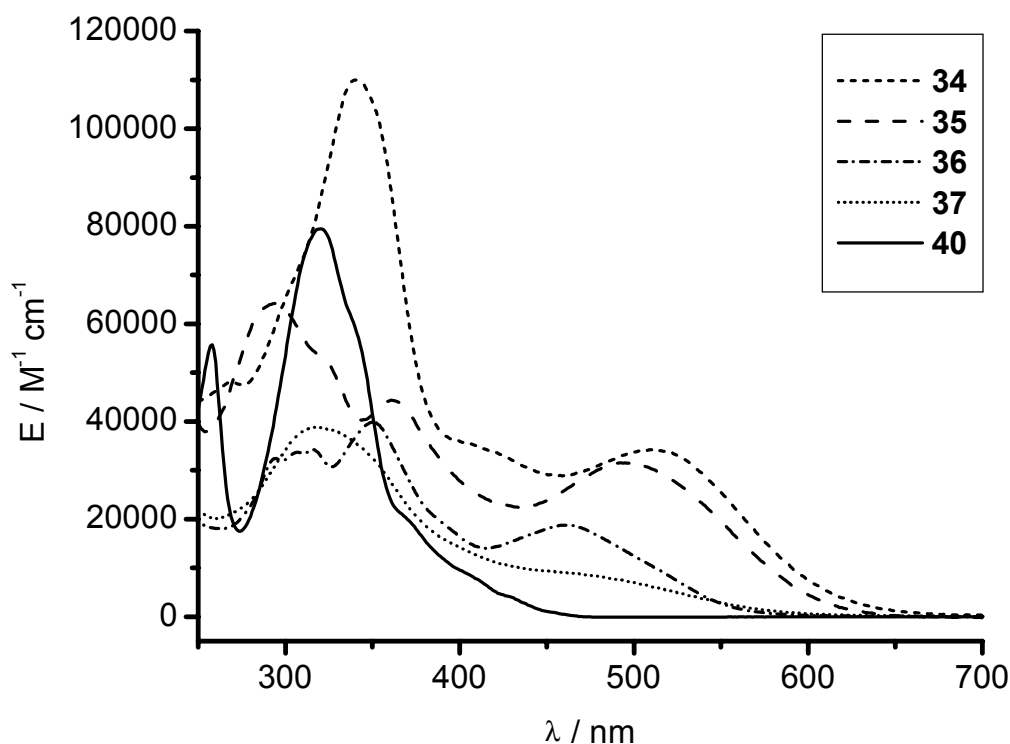
10.3 UV/Vis-Spektren der Truxenonderivate

Abbildung 10-2 zeigt die UV-Spektren von **34**, **35**, **36**, **37** und **40** in Chloroform. Die Maxima der CT-Banden liegen bei $\lambda = 509, 493, 460, \text{ca. } 460$ und $\text{ca. } 400$ nm, wobei die CT-Banden von **37** und besonders **40** von anderen Banden überlagert sind. (Tabelle 10-1). Dies entspricht der Donorstärke in abnehmender Reihenfolge: Arylamin > Alkylamin > Kresol.

Tabelle 10-1: Maxima der CT-Banden von **34**, **35**, **36**, **37** und **40** in Chloroform.

	$\lambda_{\text{max}} (\text{CHCl}_3) / \text{nm} (\text{cm}^{-1})$	$\epsilon(\text{CHCl}_3) / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
34	509 (19650)	34000
35	493 (20280)	31500
36	460 (21740)	19000
37	460 (21740)	9000
40	400 (25000), sh.	9500

Die Verbindungen **34** – **40** sind in Acetonitril und auch in den meisten anderen polaren Solventien nicht bzw. nur sehr schlecht löslich. Verbindung **34** konnte in DMSO vermessen werden. Das Maximum der CT-Bande von **34** liegt in DMSO bei 500 nm, was darauf hinweist, daß die hier untersuchten Truxenonderivate nicht besonders solvatochrom sind.

Abbildung 10-2: UV-Spektren von **34**, **35**, **36**, **37** und **40** in Chloroform.

Die Besetzung der Kronenether von **36** mit Kationen bereitete Schwierigkeiten: Verbindung **36** ist in Solventien wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Methanol, in denen sich Erdalkalimetallsalze gut lösen, unlöslich. In Chloroform und Methylenchlorid ist **36** zwar gut löslich, bei Zugabe von Calcium-Kationen fiel der entstandene Komplex jedoch vollständig aus. Deshalb wurde von weiteren Komplexierungs-Versuchen von **36** im Rahmen dieser Arbeit abgesehen. Von *F. Vögtle et al.* wurden C₃-symmetrische Triphenylmethan-Coronanden untersucht¹¹⁴. Diese Verbindungen zeigten keine Veränderungen in ihren Absorptionsspektren bei Zusatz von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen. Dagegen hätte man sich von **36** aufgrund der Nähe der Kronenetherfunktionen zu den Carbonylgruppen des Truxenongerüsts ein anderes Verhalten erhoffen können.

¹¹⁴ a) H.- G. Löhr, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 905.

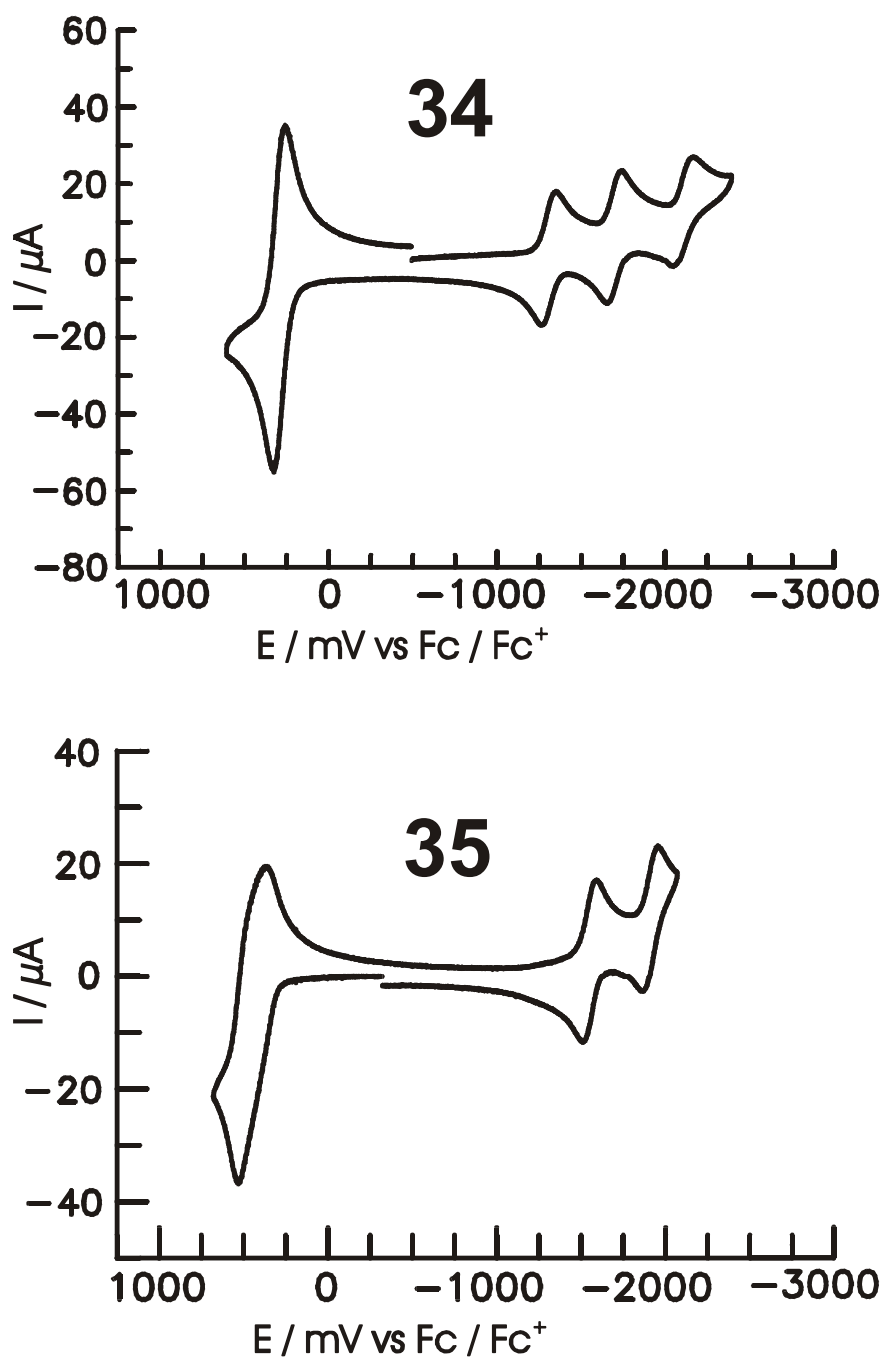
b) J. P. Dix, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 893.

10.4 Elektrochemie von **35**

10.4.1 Cyclovoltammetrie

Abbildung 10-3 zeigt die Cyclovoltammogramme von **34** in CH_2Cl_2 bei 0.1 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 1000 \text{ mV s}^{-1}$, das hier zu Vergleichszwecken noch einmal abgebildet ist und von **35** mit $v = 250 \text{ mV s}^{-1}$. Die Halbstufenpotentiale der Oxidationen und Reduktionen von **34** und **35** in CH_2Cl_2 vs. Fc / Fc^+ sind in Tabelle 10-2 angegeben. Die erste Reduktion ist bei beiden Verbindungen reversibel, die zweite ist bei **34** reversibel, bei **35** jedoch nur quasireversibel. Während die dritte Reduktion von **34** bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1000 mV s^{-1} quasireversibel und bei langsameren Geschwindigkeiten irreversibel ist, konnte sie bei **35** nicht mehr detektiert werden¹¹⁵. Die großen Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Reduktionen in beiden Verbindungen von jeweils etwa 400 mV deuten auf eine starke elektronische Kopplung innerhalb des Truxenongerüsts hin. Die reversible Oxidation der Arylaminogruppen erfolgt bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 290 \text{ mV}$ in **34** und bei $E_{1/2} = 450 \text{ mV}$ in **35**. In der Oxidationswelle im CV von **35** deutet sich eine leichte Verbreiterung im Vergleich zu **34** an. Ob hier eine ausreichende Kopplung vorhanden ist, um die Beobachtung von Elektronentransfer-Übergängen zu ermöglichen, soll durch spektroelektrochemische Messungen untersucht werden. Generell ist anzumerken, daß die Potentialdifferenzen zwischen Oxidationen und Reduktionen in Verbindung **35** größer sind als in **34**, was durch eine stärkere Kopplung zwischen Donor und Akzeptor in **35** zu erklären ist.

¹¹⁵ Dies könnte an wechselnder LM-Qualität liegen.

Abbildung 10-3: CVs von **34** und **35** in CH_2Cl_2 bei $v = 1000$ und 250 mV s^{-1} .Tabelle 10-2: Halbstufenpotentiale der Oxidationen und Reduktionen von **34** und **35** in CH_2Cl_2 vs. Fc / Fc^+ .

	$E_{1/2}(\text{Ox}) / \text{mV}$	$E_{1/2}(\text{Red1}) / \text{mV}$	$E_{1/2}(\text{Red2}) / \text{mV}$	$E_{1/2}(\text{Red3}) / \text{mV}$
34	290	-1310	-1695	-2105
35	450	-1550	-1910	-

10.4.2 Spektroelektrochemie

Bei spektroelektrochemischen Messungen an **35** in CH_2Cl_2 bei 0.1 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP) konnten weder während der Oxidation noch während der Reduktion IV-CT-Banden detektiert werden. Von einer Abbildung der erhaltenen Spektren wird deshalb abgesehen. Somit bringt die direkte Anbindung der Triarylaminzentren an das Truxenongrundgerüst in **35** keine deutliche Verstärkung der Kopplung zwischen diesen Redoxzentren im Vergleich zu **34**. Intensive IV-CT-Übergänge wären ohnehin nicht zu erwarten, da die Kopplung zwischen *meta*-verknüpften Redoxzentren auch bei anderen Verbindungen sehr gering ausfällt^{33, 49}. Daß sich die nichtlinearen optischen Eigenschaften durch Oxidation bzw. Reduktion beeinflussen lassen, weil dadurch die Donoren bzw. Akzeptoren geschwächt werden, wurde bereits für **34** ausgiebig diskutiert^{34a, 43}.

10.5 Hyperpolarisierbarkeitsmessungen an 35

HRS-Messungen¹¹⁶ an **35** wurden von *Elmar Schmälzlin* am Arbeitskreis *Prof. C. Bräuchle / PD Dr. K. Meerholz*, LMU München mit einem *optical parametric power oscillator* System bei einer eingestrahnten Wellenlänge von 1500 nm in Chloroform durchgeführt. Verbindung **35** fluoresziert nicht. Die Meßapparatur und die Auswertung sind in Lit.¹¹⁷ beschrieben. Als Referenzsubstanz dient Dimethylaminozimtaldehyd, der einen Wert von $\beta_{zzz} = 30 \times 10^{-30}$ esu bei 1900 nm hat, woraus nach dem Zweiniveaumodell ein Wert von $\beta_{zzz} = 35 \times 10^{-30}$ esu für 1500 nm ausgerechnet wird. Die $\beta^{\text{B}*}$ -Konvention von Willets et al.¹¹⁸ findet Anwendung. Obwohl Verbindung **35** C_3 -Symmetrie hat, wird zur Vereinfachung D_{3h} Symmetrie angenommen, da dann unter Annahme von Kleinman-Symmetrie¹¹⁹ nur zwei von Null verschiedene β -Tensorelemente $\beta_{xxx} = -\beta_{xyy}$ resultieren. Man erhält nach dem Zweiniveau-Modell einen frequenzunabhängigen Wert von $\beta_{xxx}^0 = 123 \times 10^{-30}$ esu für **35**. Dieser Wert ist etwas

¹¹⁶ a) K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2980

b) K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3285

c) K. Clays, A. Persoons, *Adv. Chem. Phys.* **1993**, 3, 456

¹¹⁷ a) S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill, C. Bräuchle, A. Pawlik, W. Grahn, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 247, 271

b) S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6927

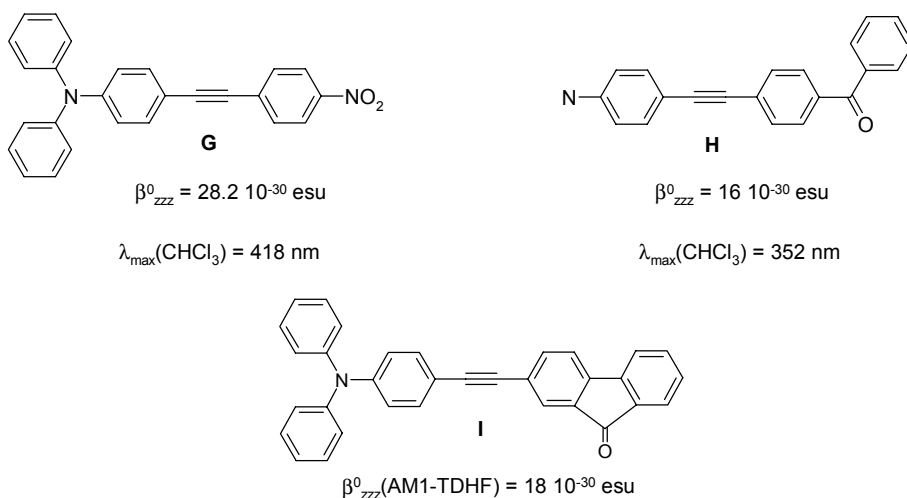
¹¹⁸ A. Willets, J. E. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7590

¹¹⁹ das bedeutet : $\beta_{xyy} = \beta_{yyx} = \beta_{yyx}$.

niedriger als für Verbindung **34** mit $\beta_{xxx}^0 = 169 \times 10^{-30}$ esu^{34a, 43}. Wenn man aber berücksichtigt, daß **35** mit 1066 g mol^{-1} leichter ist als **34** (1367 g mol^{-1}), dann kann man die Hyperpolarisierbarkeiten bezogen auf die molare Masse als etwa gleich groß bezeichnen. Auch die Maxima der CT-Banden sind mit 509 (**34**) und 493 nm (**35**) in Chloroform nur wenig verschieden. Die gemessenen Hyperpolarisierbarkeiten sind viel höher als bei vergleichbaren eindimensionalen Chromophoren. Somit kann die hohe Hyperpolarisierbarkeit von **35** analog zu **34** auf eine starke Kopplung zwischen den beiden angeregten CT-Zuständen zurückgeführt werden. Dieser Sachverhalt wurde für **34** bereits eingehend diskutiert^{34a, 43}.

10.6 Diskussion

Die Hyperpolarisierbarkeit von **34** und **35** ist viel höher als die der eindimensionalen Chromophore^{120, 43} **G**, **H** und **I**, was mit einer starken Kopplung μ_{21} zwischen den beiden angeregten CT-Zuständen erklärt werden kann.



Das elektronisch stark koppelnde Truxenongerüst hat sich in beiden Verbindungen als guter Akzeptor erwiesen. Für weitergehende Untersuchungen wäre eine Röntgenstrukturanalyse von Kristallen aus diesen Donor-Akzeptor-substituierten Truxenonderivaten wünschenswert. Bisher

¹²⁰ a) C. R. Moylan, R. J. Twieg, V. Y. Lee, S. A. Swanson, K. M. Betterton, R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12599

b) L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegmann, G. Rikken, C. W. Spencer, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10643

konnten keine Kristalle von **34** oder **35** gezüchtet werden. Eine Besetzung der Kronenether in Verbindung **36** mit Kationen könnte eine Kristallisation begünstigen.

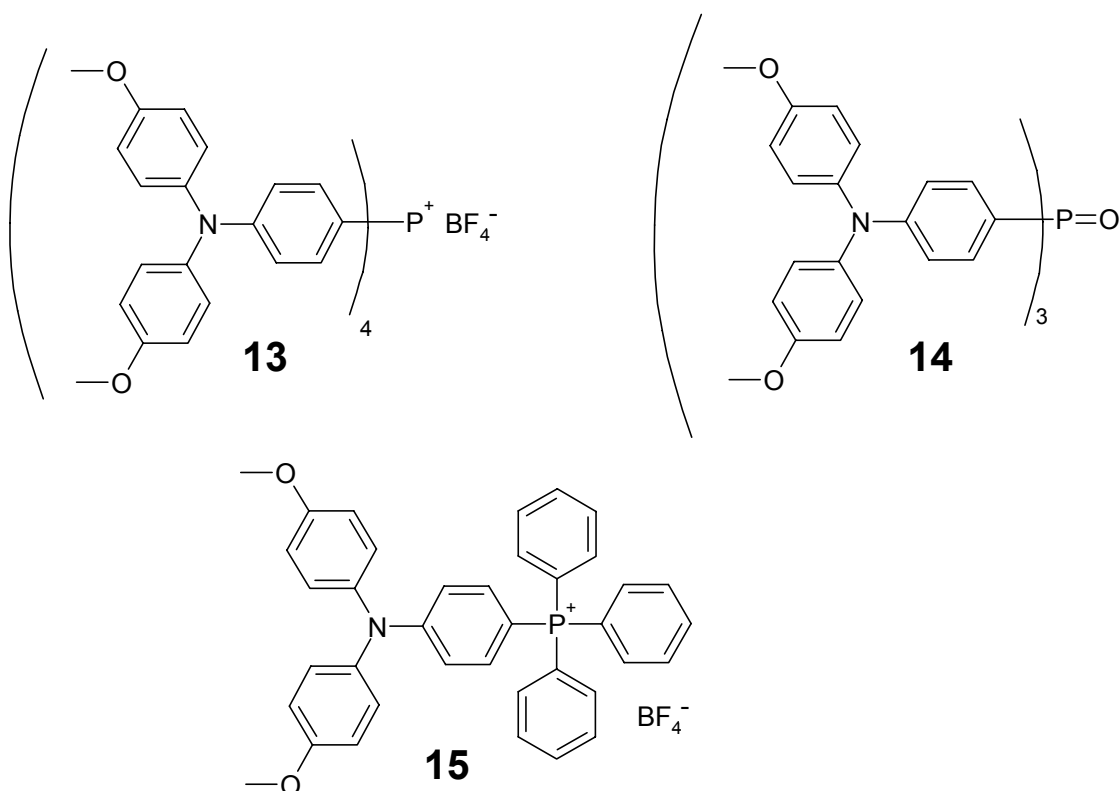
Um einer Anwendung derartiger Truxenonderivate als NLO-Chromophore näher zu kommen, müßte die Kristallisation in einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe erzielt werden¹⁰⁸. Hierzu wurde Verbindung **37** synthetisiert. Versuche, von **36** und **37** geeignete Kristalle zu züchten, blieben bislang leider erfolglos.

Durch die Synthese der Verbindungen **38** bis **41** konnte gezeigt werden, daß durch Substitution an Tribromtruxenon auch Arylether zugänglich sind. Leider sind die entstandenen Ether wie z. B. Verbindung **40** für HRS-Messungen zu unlöslich. Aus dem im Vergleich zu **34** und **35** hypsochrom verschobenen Maximum des CT-Übergangs kann man nach dem Drei-Niveau-Modell schließen, daß die erste Hyperpolarisierbarkeit zwar kleiner sein sollte als bei **34** und **35**, dafür ist **40** aber bis 470 nm transparent. Durch mehrere langkettige Substituenten an den ankondensierten Phenolen könnte die Löslichkeit der Truxenonether gesteigert werden. Wie Verbindung **38**, die immer noch sehr schlecht löslich ist, gezeigt hat, ist ein Substituent je Phenoleinheit hierfür nicht ausreichend.

11 Mehrdimensionale Phosphonium Chromophore:

Nichtlineare optische Eigenschaften

Die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften der dreidimensionalen Chromophore **13** und **14** sollten untersucht werden, um festzustellen, ob diese Verbindungen durch ihre mehrdimensionale Anordnung eine deutliche Steigerung der NLO-Eigenschaften in Bezug auf ihre eindimensionale Subchromophor-Einheit aufweisen. Zum Vergleich mit **13** wurde die eindimensionale Verbindung **15** hergestellt. Wenn man für die S_4 -symmetrische Verbindung **13** idealisierte T-Symmetrie annimmt, findet man drei entartete CT-Übergänge. Die C_3 -symmetrische Verbindung **14** weist zwei entartete CT-Übergänge auf. Die Kopplung dieser angeregten Zustände könnte nach dem Drei-Niveau-Modell zu einer Erhöhung der ersten Hyperpolarisierbarkeit führen (Kapitel 10). Entsprechende Effekte sind bereits bei Phosphoniumsalzen mit 4-(*N,N*-Dibutylaminophenyl)azophenyl-Substituenten gefunden worden¹²¹.



¹²¹ C. Lambert, E. Schmäzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 512.

11.1 Synthese

Die Synthese der Verbindung **13** ist bereits in Kapitel 6 beschrieben. Verbindung **14** wurde aus Triphenylphosphat hergestellt, indem man *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-iodphenyl)amin lithiiert und anschließend Triphenylphosphat zutropft.

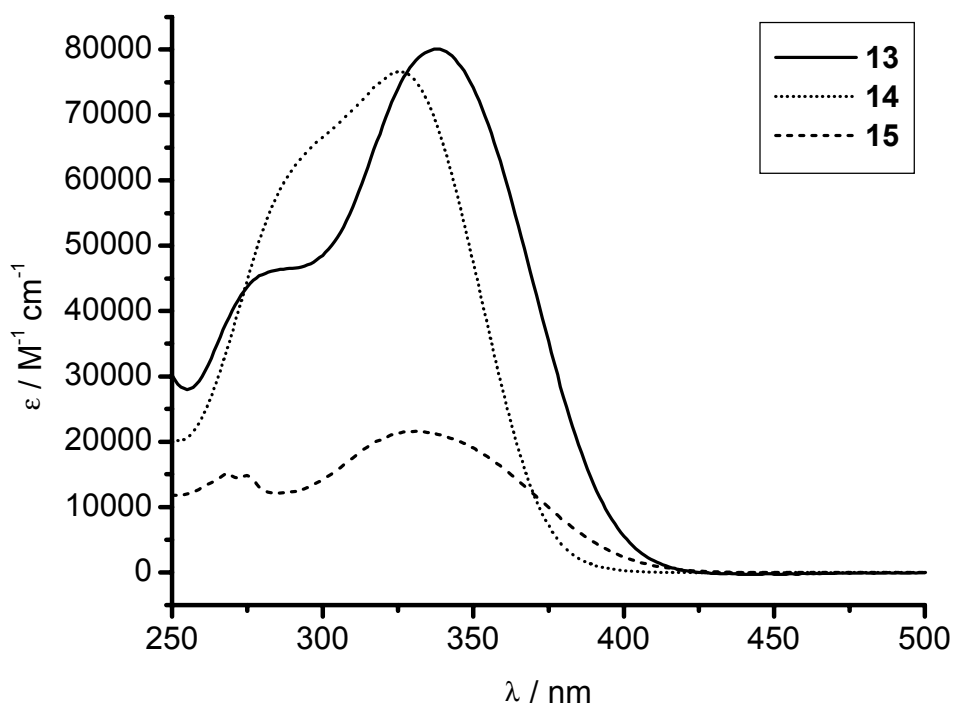
Die eindimensionale Referenzsubstanz **15** wurde durch Palladium-katalysierte Reaktion von *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-iodphenyl)amin mit Triphenylphosphin erhalten.

11.2 UV/Vis-Spektren von **13**, **14** und **15**

Abbildung 11-1 zeigt die UV-Spektren von **13**, **14** und **15** in Chloroform. Die Maxima der CT-Banden in Chloroform und Acetonitril sind in Tabelle 11-1 angegeben. Alle drei Verbindungen zeigen negative Solvatochromie. Um die Oszillatorstärke von **13** mit **15** zu vergleichen, benötigt man die Fläche unter der CT-Bande. Da die CT-Bande jedoch in beiden Verbindungen mit anderen Banden überlagert ist, ist hier ein genauer Vergleich nicht möglich. Wenn man nur die Extinktionskoeffizienten der Banden zu einem Vergleich heranzieht, läßt sich behaupten, daß die Oszillatorstärken von **13** zu **15** etwa im Verhältnis 4 zu 1 stehen. Dieses additive Verhalten würde man für Subchromophoreinheiten ohne Wechselwirkung erwarten.

Tabelle 11-1: Absorptionsmaxima der CT-Banden von **13**, **14** und **15** in Chloroform und Acetonitril.

	$\lambda(\text{CHCl}_3) / \text{nm} (\text{cm}^{-1})$	$\epsilon(\text{CHCl}_3) / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda(\text{MeCN}) / \text{nm} (\text{cm}^{-1})$
13	337 (29670)	80000	327 (30580)
14	326 (30670)	76500	318 (31450)
15	331 (30210)	21000	322 (31060)


 Abbildung 11-1: UV-Spektren von **13**, **14** und **15** in Chloroform.

11.3 Hyperpolarisierbarkeitsmessungen an **13**, **14** und **15**

HRS-Messungen¹¹⁶ an **13**, **14** und **15** wurden von *Elmar Schmälzlin* am Arbeitskreis *Prof. C. Bräuchle / PD Dr. K. Meerholz*, LMU München mit einem *optical parametric power oscillator* System wie bereits in Kapitel 10 beschrieben in Chloroform durchgeführt. Die Verbindungen **13**, **14** und **15** fluoreszieren. Um eine Verfälschung des HRS-Signals durch Fluoreszenz (angeregt durch Zwei- oder Drei-Photonen-Absorption) zu vermeiden, wurde bei 1500 nm eingestrahlt und das frequenzverdoppelte Licht bei 750 nm gemessen. Außerdem wurde die spektrale Reinheit des detektierten Lichtstrahls durch verschiedene Filter überprüft.

Obwohl Verbindung **13** S_4 -Symmetrie hat, wird zur Vereinfachung T-Symmetrie angenommen. Unter Annahme von Kleinman-Symmetrie¹²² resultiert für **13** nur ein von Null verschiedenes β -Tensorelement β_{xyz} . Während auch für den eindimensionalen Chromophor **15** nur das Tensorelement β_{zzz} berücksichtigt werden muß, gibt es in C_3 -symmetrischen Molekülen mit

¹²² das bedeutet : $\beta_{xyy} = \beta_{yyx} = \beta_{yyx}$.

eindimensionalen Subchromophoren wie in **14** mehrere von Null verschiedene Elemente¹²¹: $-\beta_{\text{xyy}} = \beta_{\text{yyy}}, \beta_{\text{zzz}}, \beta_{\text{yyz}} = \beta_{\text{zxx}}$. Die mathematischen Beziehungen zwischen den NLO-Tensoren in Abhängigkeit von der Struktur wurden von *J. L. Oudar* und *J. Zyss* für kristalline NLO-Moleküle ausführlich untersucht¹²³. Demnach ist es möglich, das Verhältnis der Tensorelemente in **14** unter der Annahme, daß zwischen den einzelnen Subchromophoren keine Wechselwirkung besteht, zu berechnen. Hierfür wurde Gleichung 14 in Lit¹²¹ verwendet.

Diese β -Werte verhalten sich in **14** zur Wurzel des gemessenen Wertes $\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle$ wie folgt:

$\sqrt{\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle} : \beta_{\text{xyy}} : \beta_{\text{zzz}} : \beta_{\text{yyz}} = 1 : 0.593 : 0.166 : 0.489$. Zur Berechnung dieser Werte benötigt man

den Winkel der Subchromophore zur C_3 -Achse in **14**. Hierfür wurde ein Winkel von 112.4° herangezogen, der bei Röntgenstrukturmessungen an Triphenylphosphinoxid gefunden wurde¹²⁴.

Dieser Winkel sollte mit dem im Triphenylphosphinoxid-Derivat **14** vergleichbar sein.

Weil bei HRS-Messungen nur das Quadrat der Hyperpolarisierbarkeiten zugänglich ist, kann das Vorzeichen von β nicht bestimmt werden. Von der negativen Solvatochromie der drei Verbindungen kann man jedoch auf eine negative Dipolmomentdifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand und somit auf ein negatives Vorzeichen von β schließen (Gleichung 24).

Die folgenden frequenzunabhängigen Hyperpolarisierbarkeiten wurden nach dem Zweiniveaumodell berechnet: Verbindung **13**: $\beta_{\text{xyz}}^0 = 8 \times 10^{-30}$ esu, **14**: $\beta_{\text{xyy}}^0 = 11 \times 10^{-30}$ esu, $\beta_{\text{zzz}}^0 = 3 \times 10^{-30}$ esu, $\beta_{\text{yyz}}^0 = 9 \times 10^{-30}$ und **15**: $\beta_{\text{zzz}}^0 = 22 \times 10^{-30}$ esu.

11.4 Diskussion

Diese Hyperpolarisierbarkeit von Verbindung **15** ist mit $\beta_{\text{zzz}}^0 = 22 \times 10^{-30}$ esu etwa dreimal so hoch, wie die Hyperpolarisierbarkeit von *p*-Nitroanilin^{108b}. Somit ist die Hyperpolarisierbarkeit von **15** zwar deutlich niedriger als die des größeren Moleküls 4-[(*N,N*-Dibutylaminophenyl)-azophenyl]methyldiphenylphosphoniumiodid mit $\beta_{\text{zzz}}^0 = 62 \times 10^{-30}$ esu¹²¹, aber sie liegt in der üblichen Größenordnung eindimensionaler Chromophore (vgl. Verbindung **G**, **H** und **I**, Kapitel 10). Verbindung **14** weist mit $\beta_{\text{zzz}}^0 = 3 \times 10^{-30}$ esu einen relativ kleinen β_{zzz} -Wert auf. Für ein bis dreifach *p*- NH_2 -substituierte Triphenylphosphinderivate sind Hyperpolarisierbarkeiten in

¹²³ a) *J. L. Oudar, J. Zyss, Phys. Rev. A* **1982**, 26, 2016.

b) *J. Zyss, J. L. Oudar, Phys. Rev. A* **1982**, 26, 2028.

dieser Größenordnung bekannt, sie liegen zwischen 1 und 5×10^{-30} esu¹²⁵. Da es sich bei **14** um ein Phosphinoxid handelt, bei **15** dagegen um ein Phosphoniumsalz, ist ein Vergleich dieser beiden Verbindungen nur schlecht möglich. Triphenylphosphinoxid bildet mit Protonen starke Wasserstoffbrücken aus und eignet sich deshalb zur Kokristallisation mit NLO-Farbstoffen, die eine Carbonsäure- oder Aminofunktion enthalten¹²⁶. Hiervon verspricht man sich die Ausbildung von Kristallen mit nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen. Nach diesem Prinzip könnte Verbindung **14** als NLO-Chromophor mit der Carbonsäure **11** geeignete Kristalle für nichtlineare optische Anwendungen ausbilden. Außerdem wäre durch eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen der Aminofunktion der Carbonsäure und dem Phosphinoxid eine Steigerung der Hyperpolarisierbarkeit denkbar. Versuche in dieser Richtung wurden bisher allerdings nicht unternommen.

Enttäuschend ist die geringe Hyperpolarisierbarkeit von **13** ($\beta_{xyz}^0 = 8 \times 10^{-30}$ esu). Als mögliche Ursache hierfür könnte eine verschwindend geringe Kopplung μ_{21} zwischen den beiden angeregten CT-Zuständen in Frage kommen. Somit kann hier im Gegensatz zu der von C. Lambert *et al.*¹²¹ untersuchten Verbindung Tetrakis[4-(*N,N*-Dibutylaminophenyl)azophenyl]-phosphoniumiodid ($\beta_{xyz}^0 = 75 \times 10^{-30}$ esu) keine Erhöhung der nichtlinearen optischen Eigenschaften durch eine mehrdimensionale Anordnung der Subchromophore erreicht werden. Versuche, durch Austausch des Gegenions einen Kristall von Verbindung **13** mit einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe zu erhalten, blieben bislang erfolglos.

¹²⁴ C. P. Brock, B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6964.

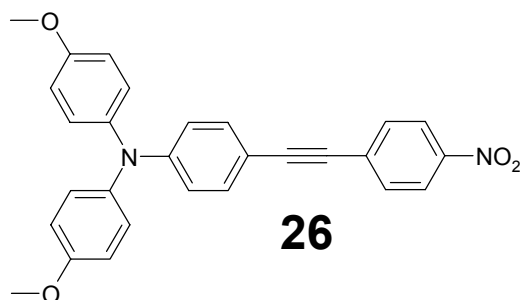
¹²⁵ K. L. Kott, C. M. Whitaker, R. J. McMahon, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 426.

¹²⁶ a) D. E. Lynch, G. Smith, K. A. Byriel, C. H. L. Kennard, J. Kwiatkowski, A. K. Wittaker, *Aust. J. Chem.* **1997**, 50, 1191.
b) K. Mohanalingam, M. Nethaji, P. K. Das, *J. Mol. Strukt.* **1996**, 378, 177.
c) M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4601.

12 Donor-Akzeptor-substituierte Azulene: Elektronentransfer- und NLO-Eigenschaften

12.1 Einleitung

Durch Trimerisierung Donor-substituierter Tolanderivate konnten mehrdimensionale Verbindungen erhalten werden (vgl. Kapitel 8), die interessante elektrochemische Eigenschaften aufweisen^{34, 81a,b, 88a,b}. Analog könnte die Trimerisierung des Donor-Akzeptor-substituierten Tolan-Derivates **26** zu einem mehrdimensionalen Redoxsystem führen, in dem sowohl oxidativ als auch reduktiv Elektronentransferprozesse auftreten könnten. Außerdem handelt es sich bei symmetrischen 1,3,5-Trimeren (wie bei den in Kapitel 10 diskutierten Truxenonderivaten) um Moleküle mit Oktupolmoment, von denen man sich außer elektrochemischen Eigenschaften¹²⁷ auch interessante NLO-Eigenschaften erhoffen kann^{34a, 43, 108}. Statt Trimeren erhielt man Pd-katalysiert jedoch das Azulen-Dimer **29**. Mit dergleichen Syntheseroute, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird, konnte auch das Azulen-Derivat **30** durch Dimerisierung des Tolanderivates **3** erhalten werden.



Azulenderivate zeichnen sich durch eine Reihe interessanter Eigenschaften aus: Bei freien 1- und 3-Positionen am Fünfring ist eine oxidative Polymerisation (auch von funktionalisierten Monomeren) möglich^{93c, 98, 128}.

An Azulen wurde die sogenannte anomale Fluoreszenz aus dem S₂-Zustand entdeckt¹²⁹.

¹²⁷ J. J. Wolff, A. Zietsch, B. Nuber, F. Gredel, B. Speiser, M. Würde, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 2769.

¹²⁸ F. X. Redl, O. Köthe, K. Röckl, W. Bauer, J. Daub, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2091.

¹²⁹ M. Beer, H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1390.

Dihydroazulenderivate sind photochrome Verbindungen bzw. Schalter. Bei Belichtung erfolgt eine electrocyclische Ringöffnung zum 8-Vinylheptafulven, die thermisch reversibel ist¹³⁰.

Azulen-Derivate können Hyperpolarisierbarkeiten zweiter Ordnung aufweisen, die mit denen des klassischen NLO-Farbstoffs Disperse Red 1 vergleichbar sind^{131, 132}.

Deshalb sollten die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften der Azulenderivate **29** und **30** untersucht werden.

12.2 Synthese

Es wurde versucht, das Arylamino-Nitro-substituierte Tolan **26** zu trimerisieren, wobei das symmetrische 1,3,5-Trimer **27** und ein unsymmetrisches 1,2,4-Trimer **28** entstehen sollte. Diese Umsetzung gelang jedoch unter Verwendung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nicht. Eine Ursache hierfür könnte darin liegen, daß sich **26** in Solventien wie Dioxan oder Methylcyclohexan, die sich für eine Co-katalysierte Trimerisierung eignen (vgl. Kapitel 8), nicht löst.

Bei einem Trimerisierungsversuch unter Pd-Katalyse^{88e, 133} konnte neben dem unsymmetrischen Trimer **28** (2 % Ausbeute) als Hauptprodukt das Azulenderivat **29** (20 % Ausbeute) erhalten werden. Dimerisierungsreaktionen von Tolanen zu Azulen sind seit einiger Zeit bekannt. Diese Reaktionen können photochemisch oder in Gegenwart spezieller Lewis-Säuren erfolgen¹³⁴, auch ein Reaktionsweg über einen Pd(II)-Komplex ist publiziert¹³⁵. Der genaue Mechanismus der

¹³⁰ T. Mrozek, J. Daub, A. Ajayaghosh, B. L. Feringa (Ed.), *Molecular Switches*, WILEY-VCH, **2001**, 63.

¹³¹ P. G. Lacroix, I. Malfant, G. Iftime, A. C. Razus, K. Nakatani, J. A. Delaire, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2599.

¹³² a) G. Iftime, P. G. Lacroix, K. Nakatani, A. C. Razus, *Tetrahedron. Lett.* **1998**, *39*, 6853.

b) A. E. Asato, R. S. H. Liu, V. P. Rao, Y. M. Cai, *Tetrahedron. Lett.* **1996**, *37*, 419.

c) J. O. Morley, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2*, **1989**, 103.

d) R. Herrmann, B. Pedersen, G. Wagner, J.-H. Youn, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *571*, 261.

e) B. Dick, R. M. Hochstrasser, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 344.

¹³³ a) A. K. Jhingan, W. F. Maier, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1161.

b) P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 93.

c) D. F. Pollock, P. M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.* **1971**, *26*, 407.

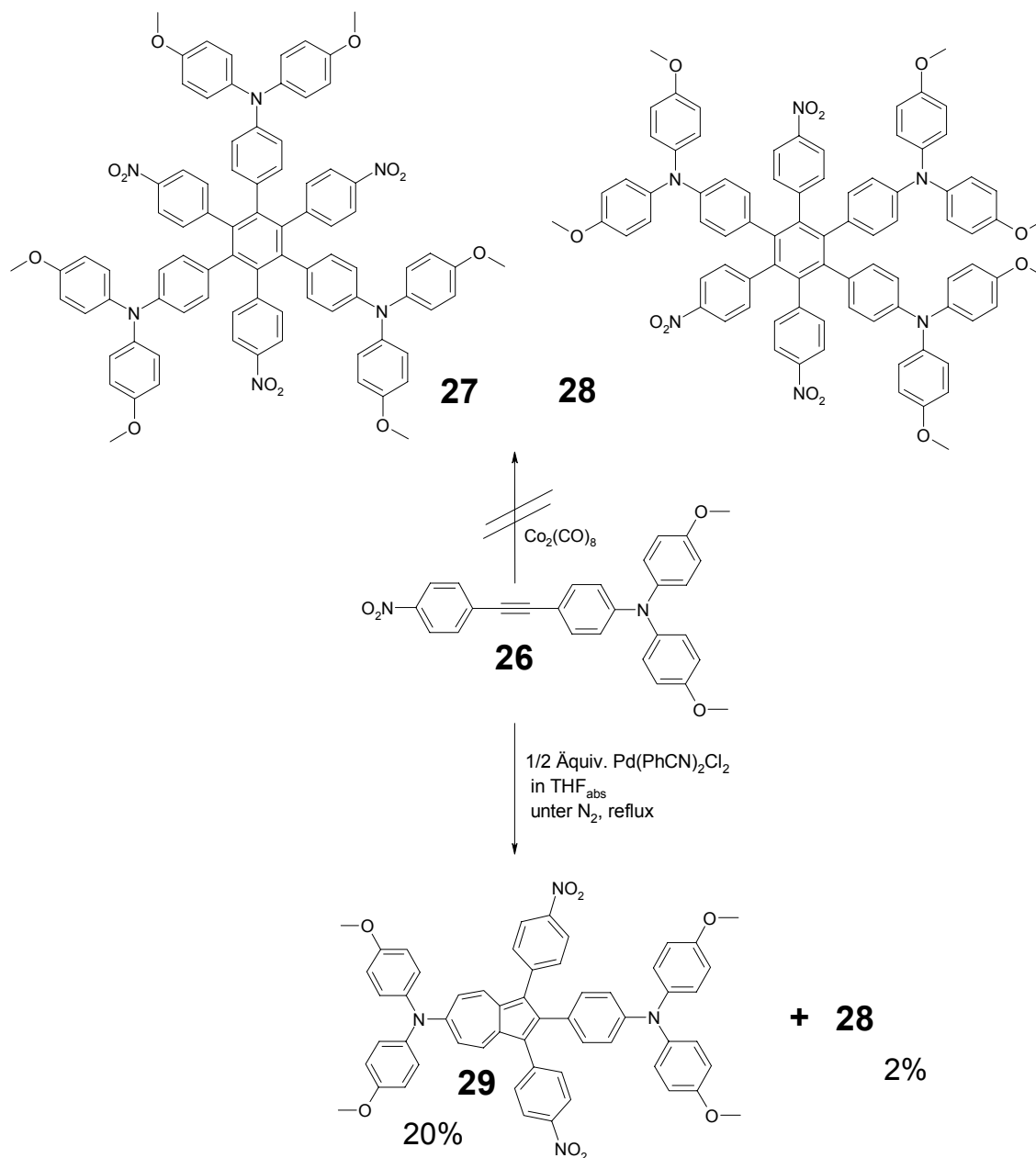
d) K. Moseley, P. M. Maitlis, *Chem. Comm.* **1971**, 1605.

e) H. Dietl, H. Reinheimer, J. Moffat, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2276.

¹³⁴ C. J. Cooksey, J. L. Courtneidge, A. G. Davies, P. S. Gregory, J. C. Evans, C. C. Rowlands, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1988**, 807.

¹³⁵ R. C. Cookson, D. W. Jones, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1881.

Dimerisierung ist noch ungeklärt, in der Literatur werden mehrere Möglichkeiten diskutiert^{135, 136}.

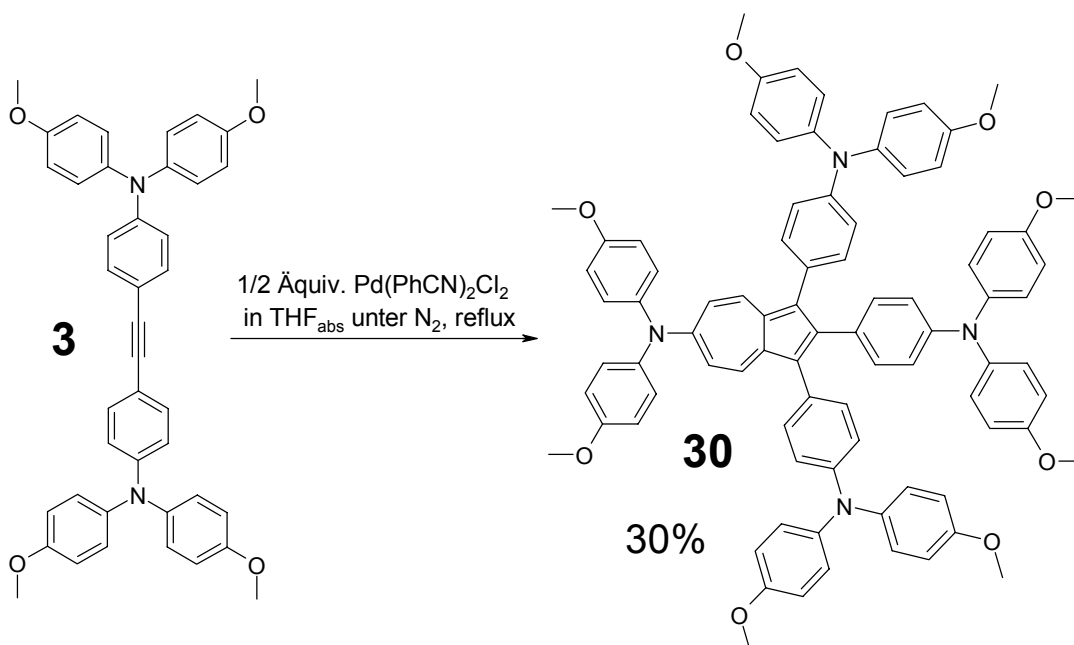


Die Bezeichnung der Dimerisierungsreaktion zu **29** als „Pd-katalysiert“ ist nur bedingt richtig, da ein halbes Äquivalent $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ bezogen auf die Menge des Tolan-Eduktes bzw. ein Äquivalent $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ je Azulen-Produkt verwendet werden muß, um das Edukt vollständig

¹³⁶ a) E. Müller, M. Sauerbier, D. Streichfuß, R. Thomas, W. Winter, G. Zountsas, J. Heiß, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 735, 99.

b) G. Büchi, C. W. Perry, E. W. Robb, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 4106.

umzusetzen. Setzt man geringere Mengen $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ ein, kann im Reaktionsansatz mittels Dünnschichtchromatographie auch nach längeren Reaktionszeiten (1-2 d) noch Edukt nachgewiesen werden. Es handelt sich also um eine stöchiometrische Reaktion. Als weiteres Azulenderivat konnte **30** durch Pd-katalysierte Dimerisierung von **3** erhalten werden.



Ein Zugang zu dem symmetrischen Trimer **27** wurde nicht gefunden. Mittlerweile wurde aber von *J. J. Wolff et al.* ein symmetrisches Trimer eines Diethylamino-Nitro-substituierten Tolans synthetisiert¹³⁷, dessen NLO-Eigenschaften mit denen von **27** vergleichbar sein sollten.

12.3 Röntgenstruktur von **29** und **30**

Von **29** wurde aus einem Benzol/Ethylacetat-Gemisch ein Kristall gezüchtet, der eine Röntgenstrukturbestimmung ermöglichte. Verbindung **29** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$, der Kristall ist zentrisch und triklin, Ethylacetatmoleküle sind im Kristall eingeschlossen. Abbildung 12-1 zeigt den ORTEP-Plot der Röntgenstruktur von **29** mit Ethylacetat. In Abbildung 12-1A sind relevante Bindungslängen und –Winkel der Röntgenstruktur von **29** angegeben. Einer der beiden Nitrophenyl-Substituenten ist mit $\theta = 59^\circ$ stärker aus der Ebene des Azulengrundkörpers herausgedreht als der andere mit $\theta = 41^\circ$. Die Bindungslängen sind in

¹³⁷ Persönliche Mitteilung von PD Dr. J. J. Wolff, Heidelberg.

diesen beiden Substituenten gleich groß. Die Summe der Winkel zwischen den Bindungen der N-Atome betragen 360.0° (N23) und 359.9° (N33), die Aminzentren sind im Rahmen der Fehlergrenze planar.

Der Abstand zwischen den beiden N-Atomen der Triarylaminsubstrukturen in **29** beträgt 12.37 \AA . Abbildung 12-2 zeigt die Bindungslängen des Azulengrundkörpers in Tetramethylverden (einem 1,2,3-Triaryl-substituierten Azulenderivat), die sich nicht wesentlich von den Bindungslängen in unsubstituiertem Azulen unterscheiden¹³⁸. Die Bindungslängen im Azulengrundkörper von **29** sind im Vergleich zu Tetramethylverden in Richtung der in Abbildung 12-3 gezeigten Resonanzstruktur mit separierten Ladungen verzerrt.

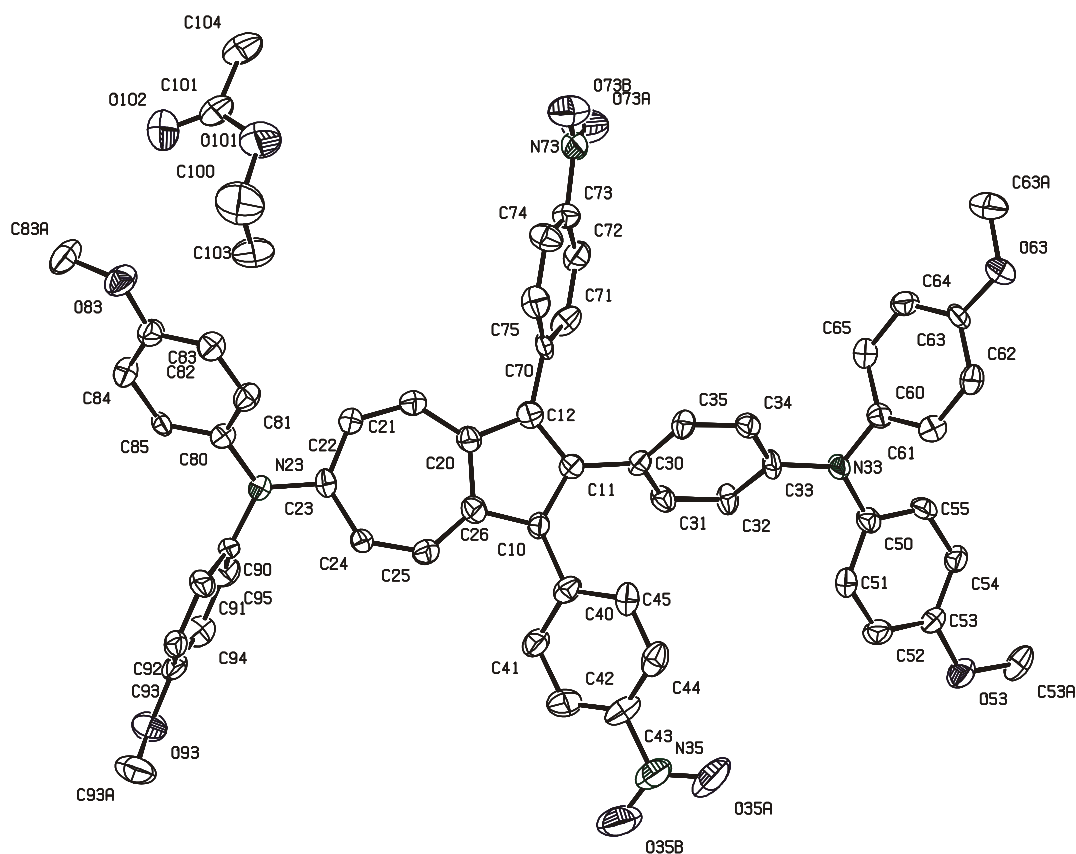


Abbildung 12-1: ORTEP-Plot der Röntgenstruktur von **29** (mit einem eingeschlossenen Solvensmolekül, ohne Abbildung der Wasserstoffatome).

¹³⁸ N. Brodherr, P. Narayanan, K. Zechmeister, W. Hoppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 750, 53.

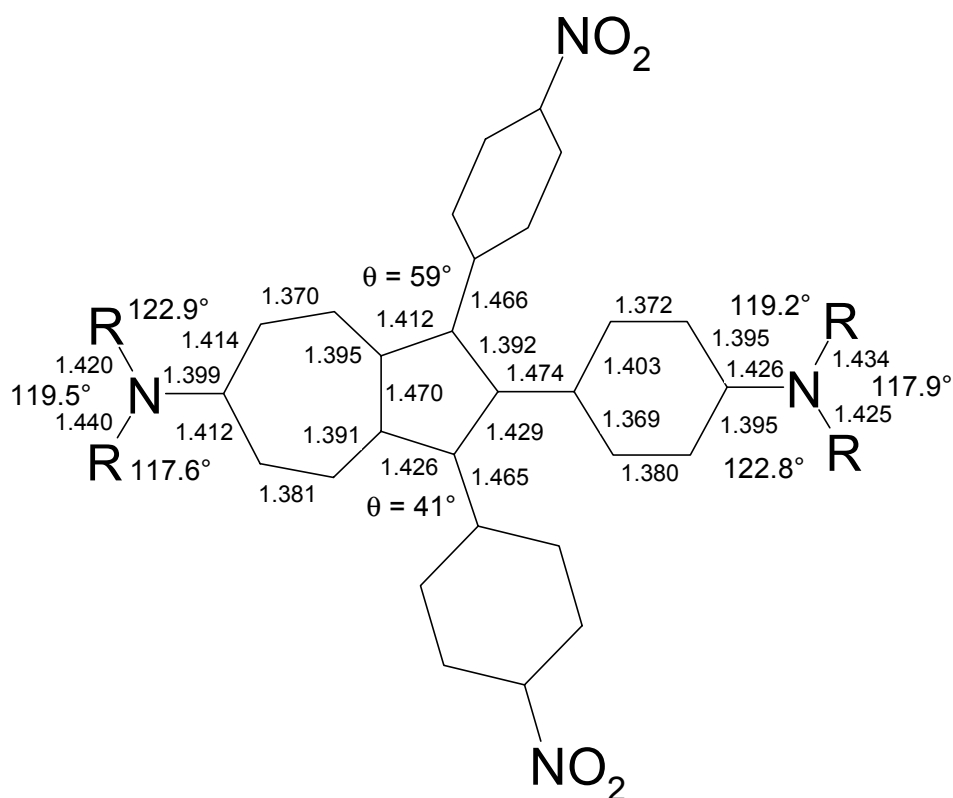
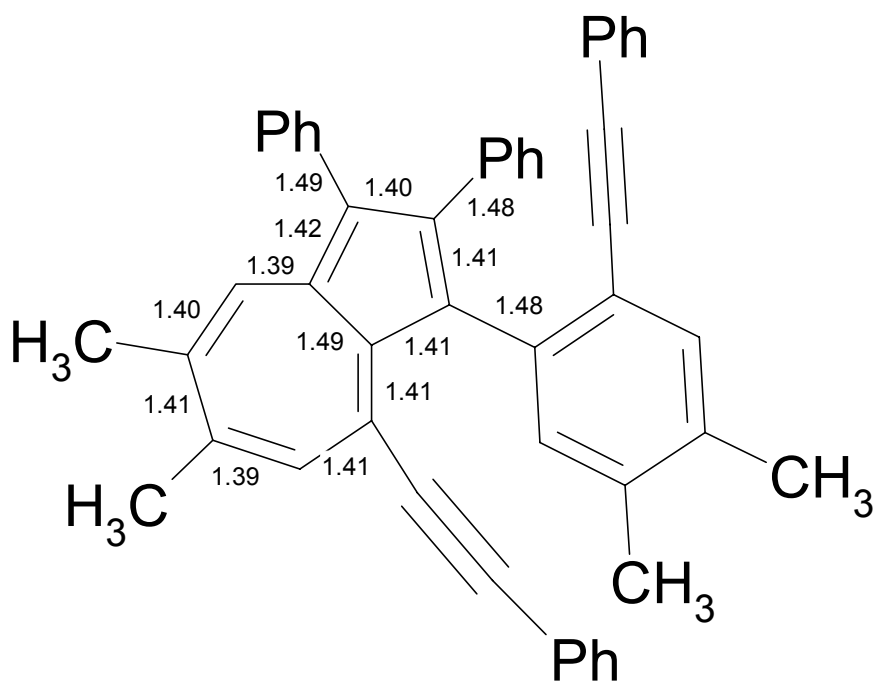
Abbildung 12-1A: Bindungslängen und –Winkel der Röntgenstruktur von **29**.

Abbildung 12-2: Bindungslängen des Azulengrundkörpers in Tetramethylverdin.

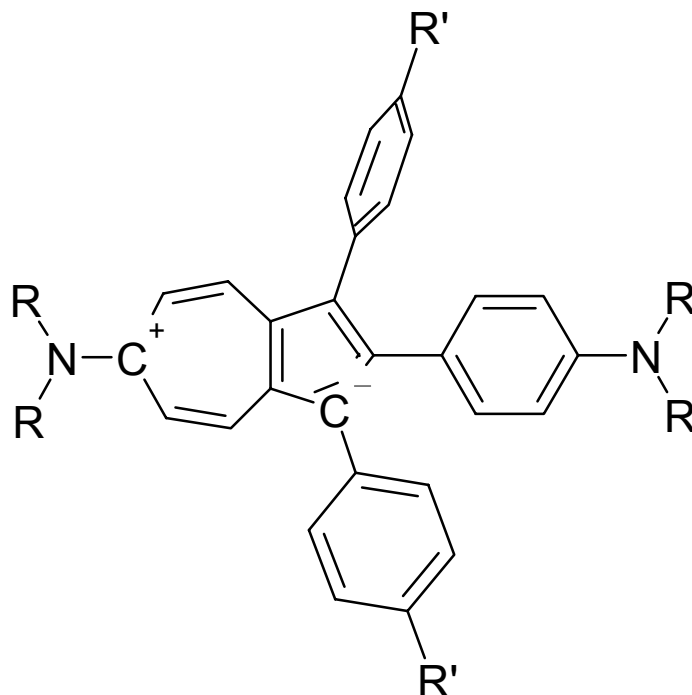


Abbildung 12-3: Resonanzstruktur von **29** und **30** mit separierten Ladungen.

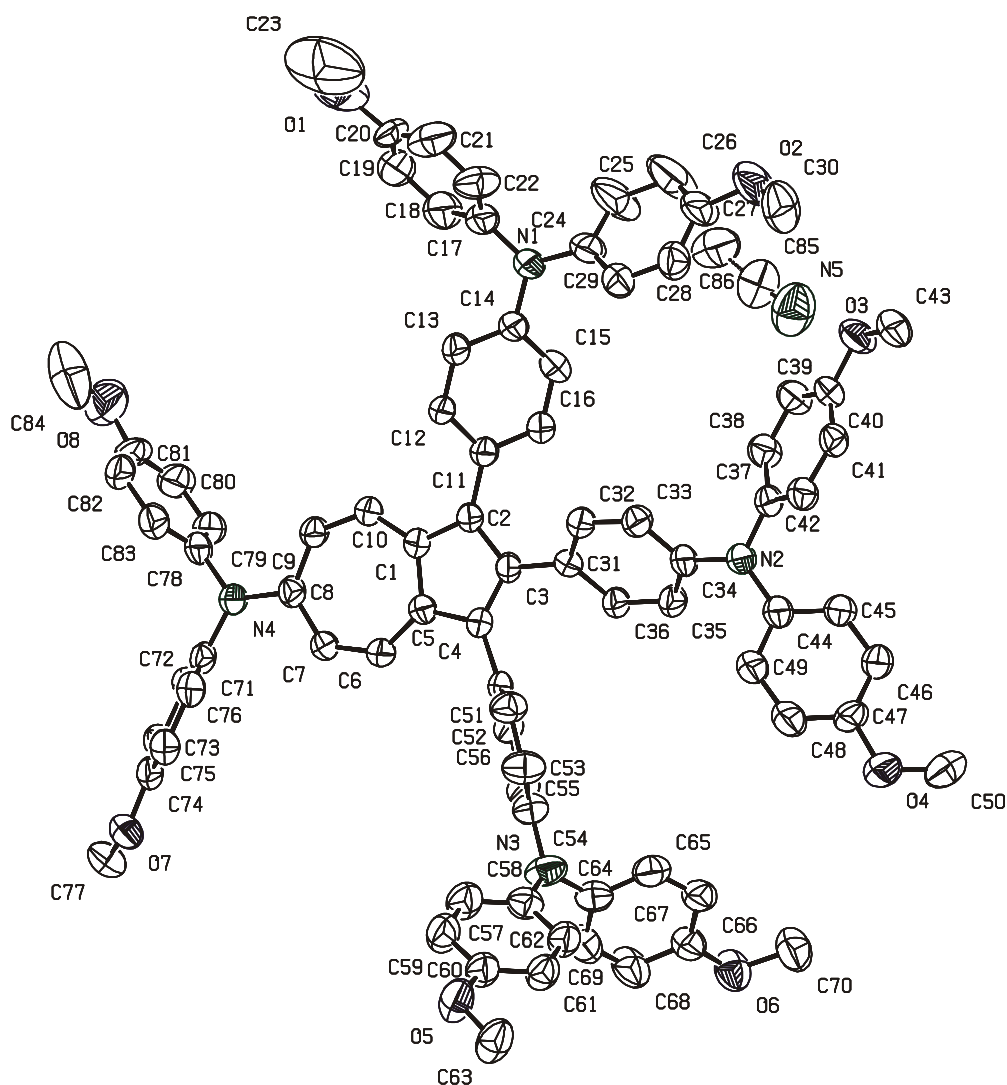
Von **30** konnte ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall aus einem Benzol/Chloroform-Gemisch gezüchtet werden. Auch Verbindung **30** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$, der Kristall ist zentrisch und triklin. Abbildung 12-4 zeigt den ORTEP-Plot der Röntgenstruktur von **30**. In Abbildung 12-4A sind relevante Bindungslängen und –Winkel der Röntgenstruktur von **30** angegeben.

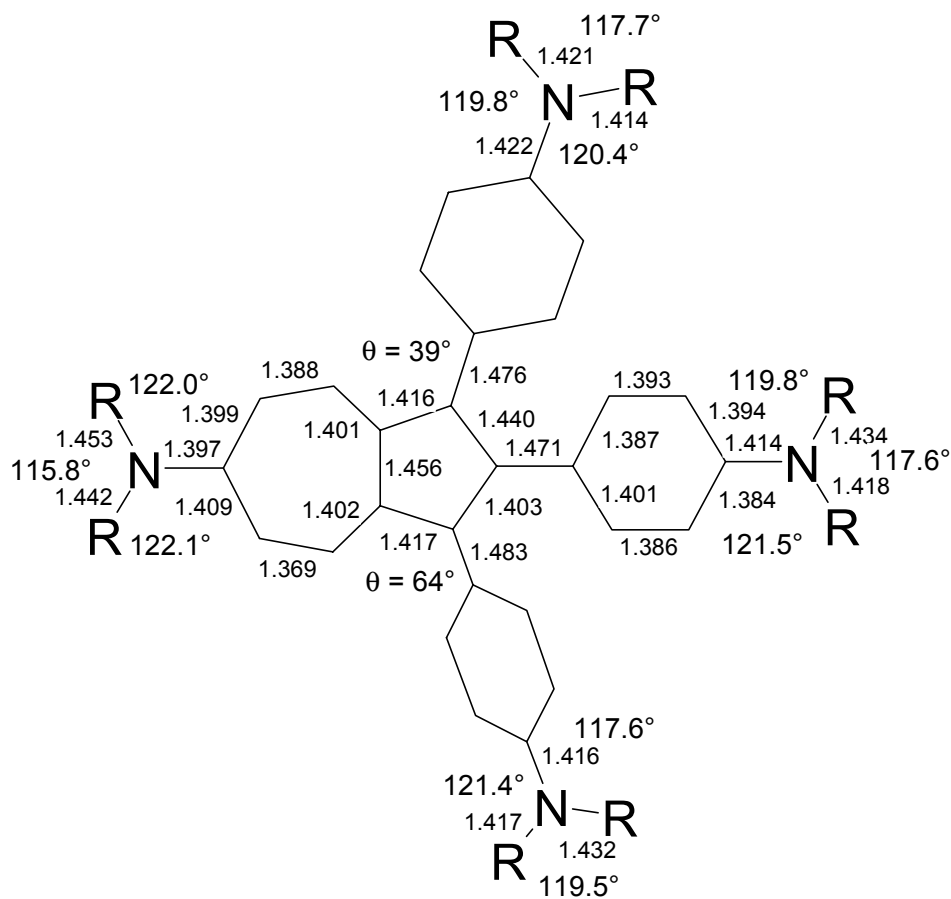
Wie schon bei **29** beobachtet, sind die Bindungslängen im Azulengrundkörper in Richtung der in Abbildung 12-3 gezeigten Resonanzstruktur mit separierten Ladungen verzerrt. Die Substituenten in 1- und 3-Position sind mit $\theta = 39^\circ$ und $\theta = 64^\circ$ unterschiedlich stark aus der Ebene des Azulengrundkörpers herausgedreht. Die Bindungslängen sind in diesen beiden Substituenten gleich groß. Die Summe der Winkel zwischen den Bindungen der N-Atome betragen 357.9° (N1), 358.9° (N2), 358.5° (N3) und 359.9° (N4), die Aminzentren sind im Rahmen der Fehlergrenze planar.

Die Abstände zwischen den N-Atomen in der Röntgenstruktur von **30** sind in Tabelle 12-1 angegeben.

Tabelle 12-1 Abstände zwischen den N-Atomen in **30**.

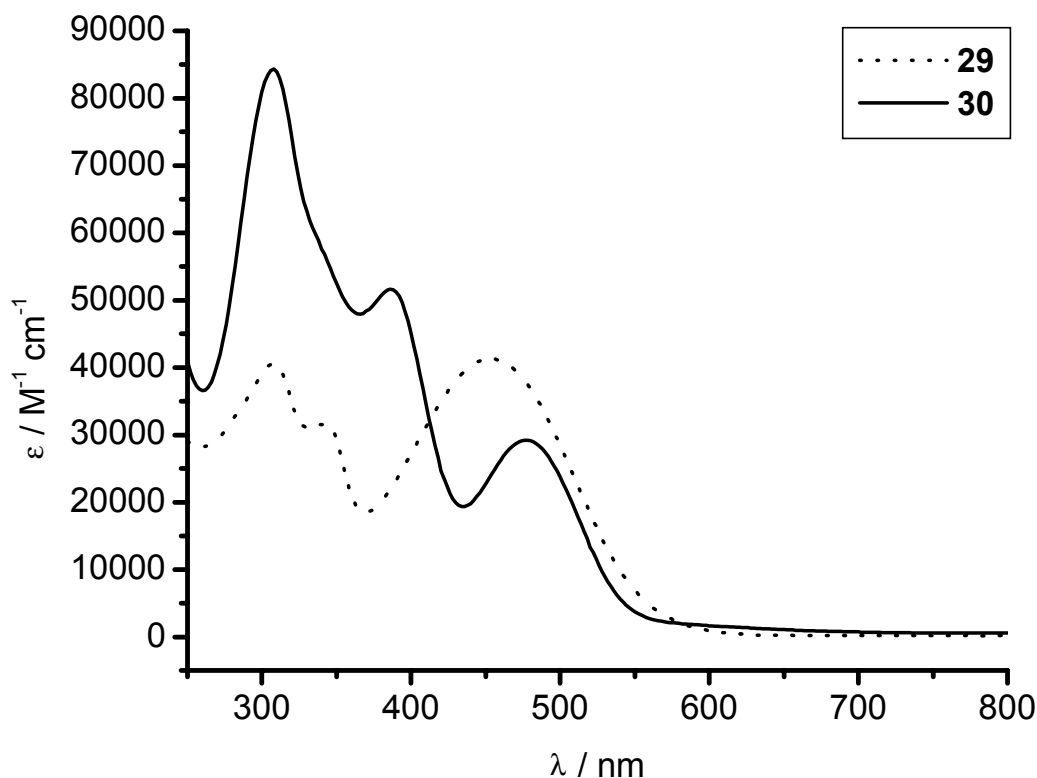
	N1	N2	N3	N4
N1	-	8.28 Å	13.27 Å	10.26 Å
N2	8.28 Å	-	8.28 Å	12.42 Å
N3	13.27 Å	8.28 Å	-	9.71 Å
N4	10.26 Å	12.42 Å	9.71 Å	-

Abbildung 12-4: ORTEP-Plot der Röntgenstruktur von **30** (ohne Abbildung der Wasserstoffatome).

Abbildung 12-4A: Bindungslängen und –Winkel der Röntgenstruktur von **30**.

12.4 UV/Vis-Spektren

Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **29** und **30** wurden in Methylenchlorid und Chloroform gemessen, die Maxima und Extinktionskoeffizienten der CT-Banden sind in Tabelle 12-2 angegeben. Abbildung 12-5 zeigt die UV/Vis-Spektren von **29** und **30** in Methylenchlorid.

Abbildung 12-5: UV/Vis-Spektren von **29** und **30** in Methylenchlorid.

Im Spektrum von **30** ist eine bathochrome Verschiebung der Übergänge des Azulens in den S_2 - bzw. S_3 -Zustand zu erkennen, die in unsubstituiertem Azulen bei 344 nm und 288 nm auftreten^{93c, 139}. Die breite intensitätsschwache Bande des S_1 -Übergangs in Azulen bei 590 nm, die dessen blaue Farbe verursacht, ist nur im Spektrum von **30** zwischen 550 und 700 nm zu sehen.

Tabelle 12-2: UV/Vis-Maxima der CT-Banden von **29** und **30** in Methylenchlorid und Chloroform.

	$\tilde{\nu}_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) / \text{nm} (\text{cm}^{-1})$	$\epsilon(\text{CH}_2\text{Cl}_2) / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\max}(\text{CHCl}_3) / \text{nm} (\text{cm}^{-1})$
29	453 (22080)	41000	458 (21830)
30	478 (20920)	29000	480 (20830)

¹³⁹ a) S. Grimme, W. Mennicke, R. Vögtle, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **1999**, 521.

b) F. X. Redl, Dissertation an der Universität Regensburg, **2001**.

c) J. W. Sidman, D. S. Mclure, *J. Chem. Phys* **1956**, 24, 757.

d) D. E. Mann, J. R. Platt, H. B. Klevens, *J. Chem. Phys* **1949**, 17, 481.

Das Maximum der CT-Bande von **29** wurde in verschiedenen Solventien gemessen, eine Solvatochromie konnte trotz des dipolaren Charakters von **29** nicht beobachtet werden (Tabelle 12-3). Auch Verbindung **30** (λ_{max} in DMSO bei 471 nm) ist nicht solvatochrom.

Tabelle 12-3: Absorptionsmaxima der CT-Bande von **29** in verschiedenen Solventien.

	Benzol	Dioxan	Et ₂ O	THF	EtOAc	DMF	DMSO	MeCN
29	452 nm	441 nm	431 nm	448 nm	437 nm	450 nm	447 nm	439 nm

12.5 Elektrochemische Untersuchungen

12.5.1 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen an **29** und **30** wurden in Methylenchlorid bei 0.1 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV s⁻¹ durchgeführt.

Das Cyclovoltammogramm von **29** (Abbildung 12-6) weist zwei reversible Oxidationen auf, die Halbstufenpotentiale gegen Fc/Fc⁺ sind in Tabelle 12-4 angegeben. Wahrscheinlich wird zuerst das Triarylamin-Redoxzentrum in 2-Position des Azulens oxidiert, da es sich am elektronenreichen Fünfring des Azulens befindet. Bei höherem Potential erfolgt dann die Oxidation des Arylamins am Siebenring. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Oxidationen ist mit 260 mV nach Gleichung 12 hinreichend groß, so daß bei spektroelektrochemischen Messungen ausschließlich das Monokation erzeugt werden kann. Die Nitrogruppen von **29** werden bei etwa -1500 mV reduziert, dieser Prozeß ist, im Gegensatz zur Reduktion der Nitrogruppe^{34a} von **26**, auch bei schnelleren Vorschubgeschwindigkeiten nicht reversibel. Die Reversibilität dieser Reduktionen könnte allerdings stark mit den Meßbedingungen bzw. mit der Solvensqualität zusammenhängen¹⁴⁰. Die Potentialdifferenz zwischen den Reduktionen und der ersten Oxidation beträgt etwa 1700 mV. Die Redoxpotentiale

¹⁴⁰ Voraussetzung für eine reversible Reduktion von Nitrogruppen ist die Verwendung von säurefreien Lösungsm.:

- W. Kemula, R. Sioda, *Nature* **1963**, 197, 558.
- W. Kemula, R. Sioda, *J. Elektroanal. Chem.* **1964**, 7, 233.
- S. H. Cadle, P. R. Tice, J. Q. Chambers, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 3517.

von **29** sind mit denen des Monomers **26** ($E_{1/2} [M/M^+] = 315 \text{ mV}$, $E_{1/2} [M/M^-] = -1500 \text{ mV}$ vs. Fc/Fc^+) vergleichbar^{34a}.

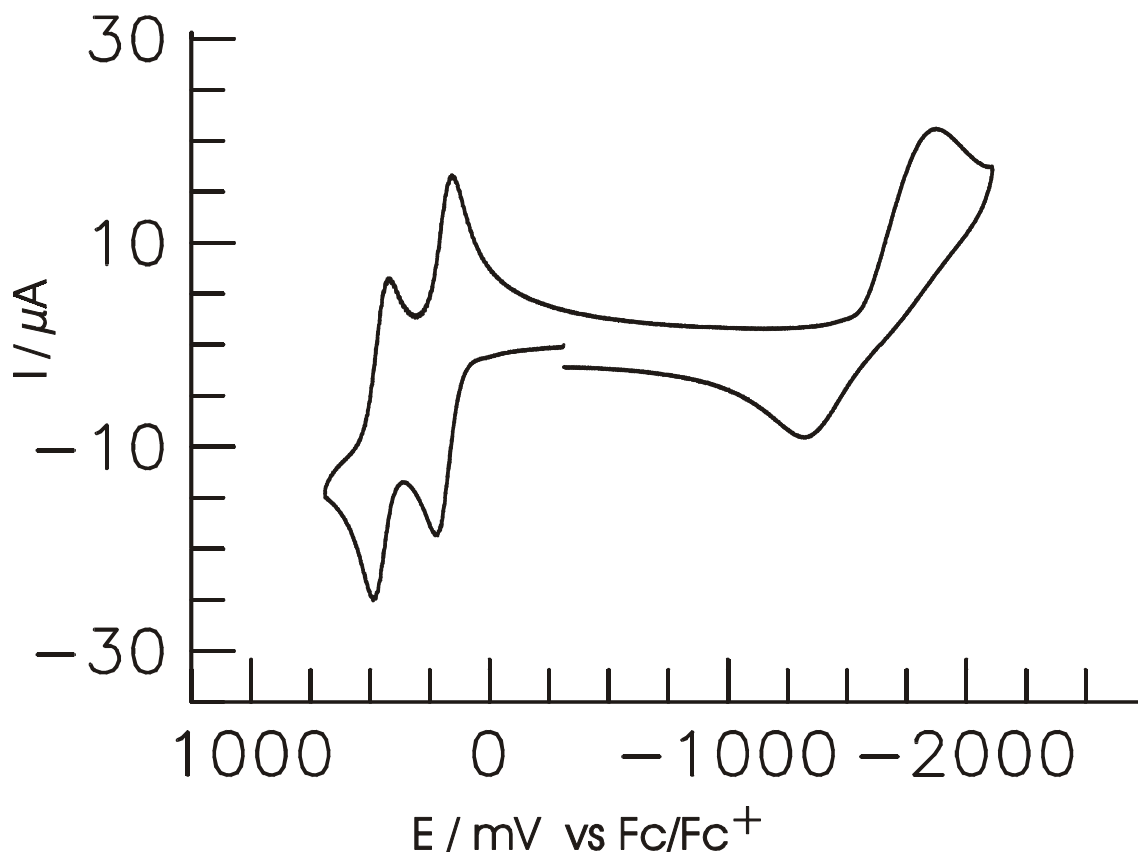


Abbildung 12-6: Cyclovoltammogramm von **29** in CH_2Cl_2 vs. Fc/Fc^+ , Vorschubgeschw.: 250 mV s^{-1} .

Tabelle 12-4: Halbstufenpotentiale^a der Oxidationen von **29** und **30**.

	$E_{1/2} [M/M^+]$	$E_{1/2} [M^+/M^{2+}]$	$E_{1/2} [M^{2+}/M^{3+}]$	$E_{1/2} [M^{3+}/M^{4+}]$	$E_{1/2}(2) - E_{1/2}(1)$
	/ mV	/ mV	/ mV	/ mV	/ mV
29	190	450	-	-	260
30	70	280	380	500	210

a) Für **30** erhalten durch digitale Simulation des CVs.

Abbildung 12-7 zeigt das Cyclovoltammogramm von **30**. Es lassen sich vier reversible Oxidationen beobachten, von denen die letzten drei nicht aufgelöst sind. Tabelle 12-4 enthält die Halbstufenpotentiale der Oxidationen von **30**, sie wurden durch digitale Simulation des CVs unter Annahme von elektrochemischer Reversibilität erhalten. Leider konnten diese Oxidationen nicht einzelnen Redoxzentren zugeordnet werden. Vermutlich wird zuerst eines der Triarylamine

am Fünfring des Azulens oxidiert, aber um welches es sich dabei handelt und welche dann folgen, konnte auch durch semiempirische Rechnungen¹⁴¹ noch nicht geklärt werden.

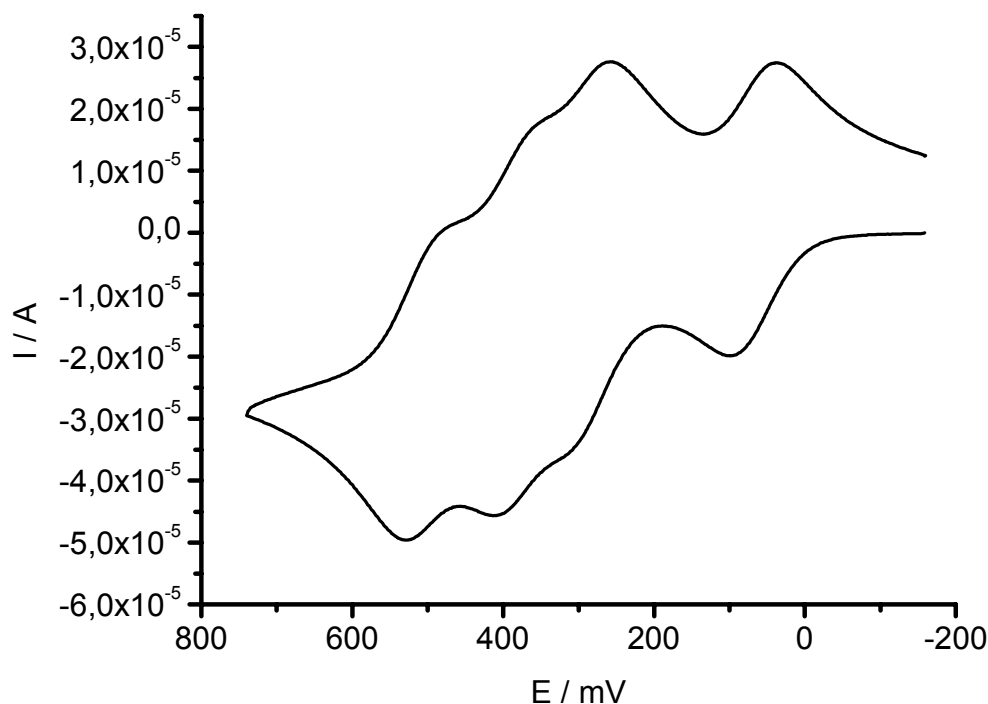


Abbildung 12-7: Cyclovoltammogramm der Oxidation von **30** in CH₂Cl₂ vs. Fc/Fc⁺, Vorschubgeschw.: 250 mV s⁻¹.

In den Kationen **30**⁺, **30**²⁺ und **30**³⁺ könnten IV-CT-Übergänge auftreten. Nach Gleichung 21 wurde das Konzentrationsprofil der Kationen von **30** in Abhängigkeit vom angelegten Potential berechnet, es ist in Abbildung 12-8 dargestellt. Daraus geht hervor, daß aufgrund des Komproportionierungsgleichgewichtes lediglich das Monokation **30**⁺ nahezu selektiv erhalten werden kann.

¹⁴¹ Entsprechende Berechnungen wurden von C. Lambert durchgeführt.

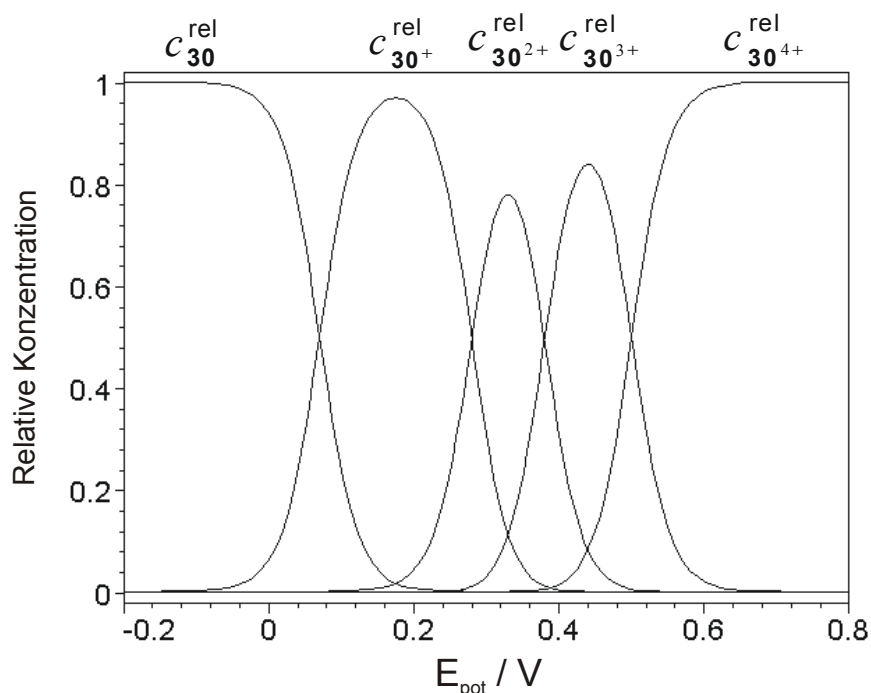


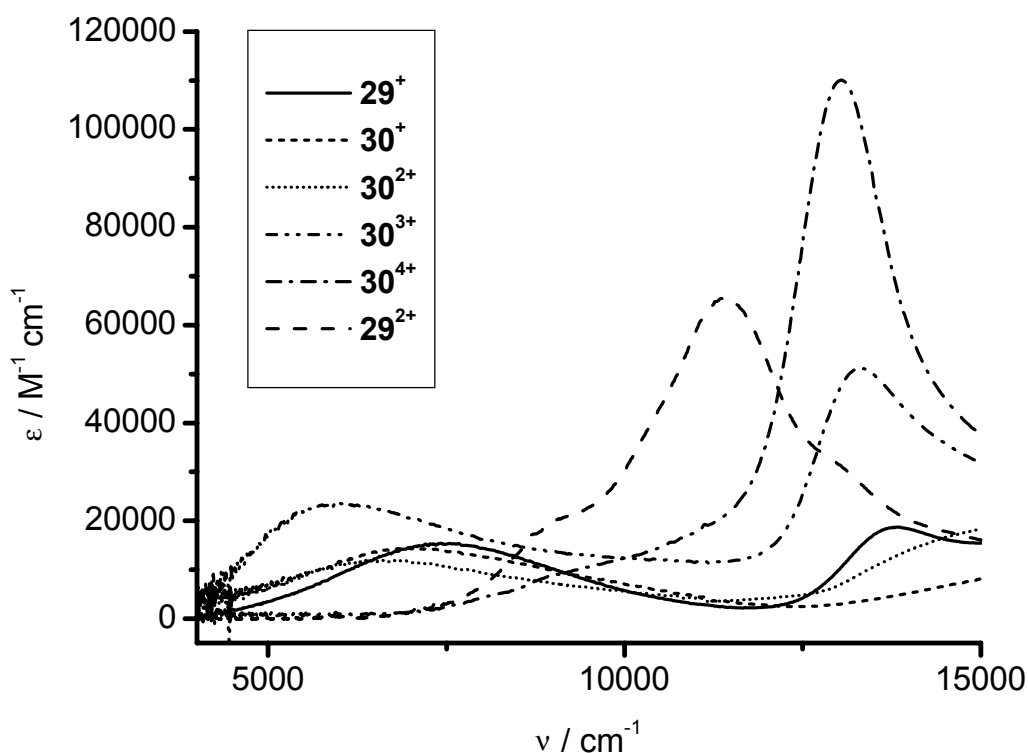
Abbildung 12-8: Konzentrationsprofil der Kationen von **30** in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Potential.

12.5.2 Spektroelektrochemie von **29** und **30**

Die spektroelektrochemischen Messungen an **29** und **30** wurden in Methylenchlorid bei 0.1 M Leitsalzkonzentration (TBAHFP) in einer Minigridd-Meßzelle, beschrieben in Kapitel 13, durchgeführt. Eine Messung in der Spiegeloptikzelle (Kapitel 13) an **30** brachte keine bessere Auflösung der einzelnen Banden. In Abbildung 12-9 ist das NIR-Spektrum von **29**⁺ enthalten. Neben einer intensiven IV-CT-Bande beobachtet man eine für Triarylaminradikalkationen typische Bande⁵⁷ bei etwa 13800 cm⁻¹. Die IV-CT-Bande der eindimensionalen IV-CT-Verbindung **29**⁺ wurde nach dem bereits in Kapitel 2 beschriebenen Verfahren analysiert, es wurde die elektronische Kopplung zwischen den Redoxzentren berechnet. Als Elektronentransferdistanz wurde der aus der Röntgenstruktur erhaltene *N-N*-Abstand von 12.37 Å zwischen den Triarylamin-Redoxzentren verwendet. Die resultierenden Werte sind in Tabelle 12-5 angegeben. Da die Redoxzentren nicht entartet sind, entspricht das Absorptionsmaximum $\tilde{\nu}_{opt} = 7420 \text{ cm}^{-1}$ nicht der Reorganisationsenergie. Das Kopplungselement $V = 1070 \text{ cm}^{-1}$ ($r = 12.37 \text{ Å}$) ist etwa genauso groß wie in der in Kapitel 2 untersuchten eindimensionalen Triarylamin-Verbindung **3**⁺ mit einer Kopplung von $V = 1200 \text{ cm}^{-1}$ ($r = 12.48 \text{ Å}$) bei einer Reorganisationsenergie von $\lambda = \tilde{\nu}_{opt} = 6190 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 12-5: Daten der Analyse der IV-CT-Bande von **29**⁺ in CH₂Cl₂ mit 0.1 M Leitsalzkonzentration bei 298 K.

	$r / \text{\AA}$	$\tilde{\nu}_{opt} / \text{cm}^{-1}$	$\epsilon / (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	μ_{eg} / D	V / cm^{-1}
29 ⁺	12.37	7420 ± 150	15400 ± 500	8.6 ± 0.5	1070 ± 60

Abbildung 12-9: IV-CT-Banden der Kationen von **29** und **30**.

Die IV-CT-Bande von **29**⁺ fällt auf der niederenergetischen Hälfte stärker ab, das Verhältnis $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})/\tilde{\nu}_{1/2}(\text{low})$ beträgt 1.22. Die verschiedenen Halbwertsbreiten sind in Tabelle 12-6 zusammengefaßt.

Tabelle 12-6: Verschiedene Halbwertsbreiten aus der Analyse der IV-CT-Bande von **29**⁺.

	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})^a$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{obs})^b$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{low})^a$ /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{1/2}(\text{high})/$ $\tilde{\nu}_{1/2}(\text{low})$
29 ⁺	4020	3660	3300	1.22
a) ±300 cm ⁻¹ b) ±400 cm ⁻¹				

Abbildung 12-10 zeigt die NIR-Spektren, die während der Oxidation von **30** aufgenommen wurden. Zunächst wächst eine IV-CT-Bande bei etwa 7000 cm^{-1} heraus, die dem Monokation $\mathbf{30}^+$ zugeordnet werden kann. Während der Oxidation zum Dikation verändert sich die IV-CT-Bande nur wenig: Die Intensität nimmt geringfügig ab und das Absorptionsmaximum verschiebt sich bathochrom. Erst die Oxidation zum Trikation bringt eine deutliche Zunahme an Intensität, das Extinktionsmaximum verschiebt sich auf 5900 cm^{-1} . Außerdem wächst erst im Trikation eine Triarylaminradikalbande heraus, die in ähnlicher Form auch im Spektrum von $\mathbf{29}^+$ beobachtet werden konnte. Während der Oxidation zum Tetrakation geht die IV-CT-Bande wieder vollständig zurück, neben der Radikalbande ist allerdings eine bzw. sind mehrere Brückenbanden zu beobachten (vergl. Kapitel 4). Die Spektren von Di- und Trikation sind jeweils zu einem geringen Teil mit den Spektren anderer Kationen überlagert.

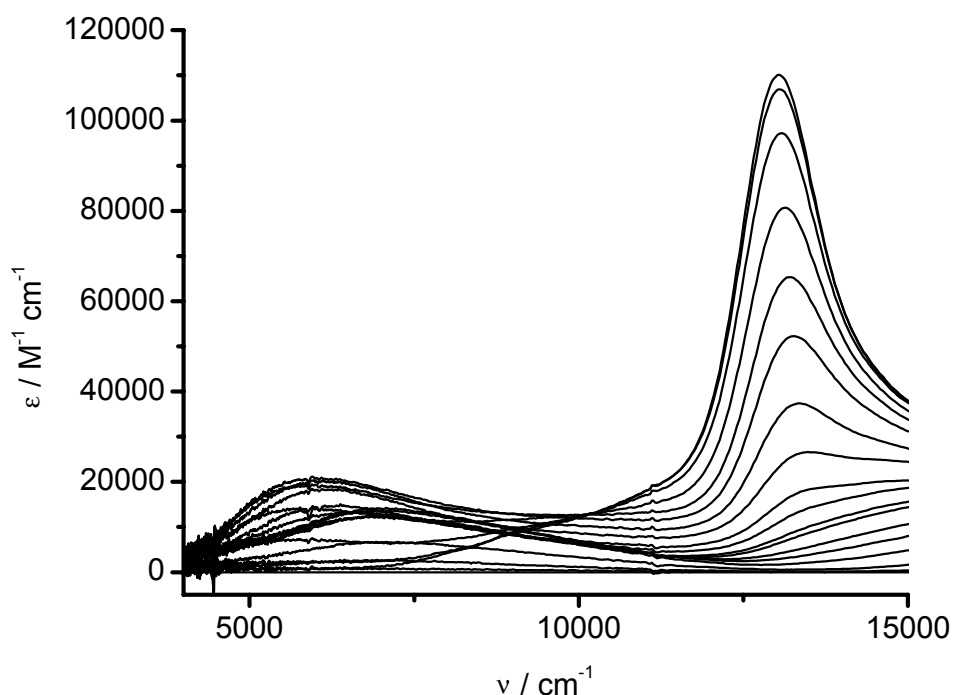


Abbildung 12-10: Oxidation von **30** in CH_2Cl_2 .

Unter Verwendung des in Abbildung 12-8 gezeigten Konzentrationsprofils wurden die Spektren der einzelnen Kationen berechnet. Während das Monokation nahezu separiert vorliegt, erhält man das Spektrum von $\mathbf{30}^{2+}$ zu 78 % und das von $\mathbf{30}^{3+}$ zu 84 %, im Spektrum von $\mathbf{30}^{3+}$ liegen noch zu je 8 % Di- und Tetrakation vor. Das Spektrum von $\mathbf{30}^{3+}$ wird folgendermaßen korrigiert: Die Spektren von $\mathbf{30}^{2+}$ und $\mathbf{30}^{4+}$ werden jeweils mit dem Faktor 0.08 multipliziert und von dem

Spektrum von 30^{3+} subtrahiert. Anschließend dividiert man durch 0.84, um die Extinktion zu korrigieren. Das resultierende Spektrum ist mit einem Fehler von ca. 2 % behaftet, da das subtrahierte Spektrum von 30^{2+} nur zu 78 % korrekt ist. Entsprechend wurden auch die Spektren von 30^+ und 30^{2+} berechnet. Bei größeren Überlagerungen könnte man dieses Verfahren durch Subtraktion der korrigierten Spektren von den experimentellen Spektren bis zur Konvergenz wiederholen. Die Genauigkeit dieses Verfahrens wird durch den unbekannten Grad der Übereinstimmung des theoretischen Konzentrationsprofils mit dem tatsächlichen Konzentrationsprofil während der spektroelektrochemischen Messung begrenzt. Abbildung 12-9 enthält die korrigierten Spektren der Kationen von **30**. Die Maxima und Extinktionskoeffizienten der IV-CT-Banden aus diesen Spektren sind in Tabelle 12-7 angegeben.

Weil sich in den Kationen alle Redoxzentren unterscheiden, muß davon ausgegangen werden, daß sich die IV-CT-Banden von 30^+ , 30^{2+} und 30^{3+} aus mehreren Subbanden zusammensetzen, die sich in ihrer Lage und Intensität unterscheiden. Zusätzlich ist mit der Überlagerung durch langwellige Brückenbanden zu rechnen, da sich deren Existenz im Spektrum des Tetrakations 30^{4+} zwischen 7000 und 10000 cm^{-1} andeutet. Trotzdem wurden die Spektren von 30^+ und 30^{2+} nach dem gleichen Verfahren wie bei **29** unter der Annahme simuliert, daß es sich um eine einzige IV-CT-Bande handeln würde (unter Verwendung von insgesamt drei Gaußkurven wird die Hochenergieseite der IV-CT-Bande mit einer Gaußkurve und das niederenergetische Ende der Radikalbande mit zwei Gaußkurven simuliert). Die resultierenden Übergangsdipolmomente sind in Tabelle 12-7 zusammengefaßt.

Tabelle 12-7: Daten der Analyse der IV-CT-Banden von 30^+ , 30^{2+} und 30^{3+} .

	$\tilde{\nu}_{opt}(\text{sim})^a / \text{cm}^{-1}$	μ_{eg}^b	$\tilde{\nu}_{opt}(\text{exp}) / \text{cm}^{-1}$	$\epsilon^c / (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
		/D		
30^+	6825	9.6	6900	14400
30^{2+}	6330	8.9	6500	12000
30^{3+}	-	-	5920	23500

a) $\pm 150 \text{ cm}^{-1}$ b) $\pm 0.4 \text{ D}$ c) $\pm 500 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$

Das Spektrum von 30^{2+} ließ sich nur schlecht und das von 30^{3+} gar nicht auf diese Art analysieren, da für die IV-CT-Bande mehrere Gaußkurven benötigt werden.

12.6 Hyperpolarisierbarkeitsmessungen an **29** und **30**

HRS-Messungen an **29** und **30** wurden von *Elmar Schmälzlin* am Arbeitskreis *Prof. C. Bräuchle / PD Dr. K. Meerholz*, LMU München mit einem *optical parametric power oscillator* System wie bereits in Kapitel 10 beschrieben durchgeführt. Beide Verbindungen fluoreszieren nicht. Während für einen eindimensionalen Chromophor nur das Tensorelement β_{zzz} berücksichtigt werden muß, gibt es in **29** unter Annahme von Kleinman-Symmetrie^{108b} bei idealisierter C_{2v} -Symmetrie zwei von Null verschiedene Elemente: β_{yyz} und β_{zzz} . Diese Hyperpolarisierbarkeits-Tensoren stehen mit dem gemessenen Wert $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$ in folgendem Verhältnis:

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \frac{6}{35} \langle \beta_{zzz}^2 \rangle + \frac{38}{105} \langle \beta_{yyz}^2 \rangle + \frac{16}{105} \langle \beta_{yyz} \beta_{zzz} \rangle$$

Semiempirische Rechnungen von *C. Lambert* haben ergeben, daß β_{yyz} und β_{zzz} in **29** etwa gleich groß sind, somit erhält man aus dem bei 1500 nm gemessenen Wert von $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = 1052 \times 10^{-60}$ esu nach dem Zweiniveau-Modell einen frequenzunabhängigen Wert von $\beta_{yyz}^0 = \beta_{zzz}^0 = 23 \times 10^{-30}$ esu. Für das Monomer **26** kann eine Hyperpolarisierbarkeit in der Größenordnung von Verbindung **G**, $\beta_{zzz}^0 = 28 \times 10^{-30}$ esu, $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3) = 418$ nm, angenommen werden, die sich nur durch das Fehlen der Methoxygruppen von **26** unterscheidet (Kapitel 10). Somit weisen **26** und das Dimer **29** vergleichbare Hyperpolarisierbarkeiten auf. Für Verbindung **30** kann nur der bei 1500 nm gemessene Wert von $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = 570 \times 10^{-60}$ esu angegeben werden, der dispersionskorrigiert 160×10^{-60} esu beträgt. Die Hyperpolarisierbarkeiten von **29** und **30** sind zwar nicht außergewöhnlich hoch, aber sie liegen doch in der Größenordnung klassischer NLO-Farbstoffe. Zum Beispiel hat der Farbstoff Disperse Red 1, $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3) = 472$ nm, einen dispersions-korrigierten β^0 -Wert von $\beta_{zzz}^0 = 36 \times 10^{-30}$ esu, woraus sich nach $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \frac{6}{35} \beta_{zzz}^2$ ein Wert von $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = 222 \times 10^{-60}$ esu berechnen läßt¹⁴².

¹⁴² S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill, C. Bräuchle, A. Pawlik, W. Grahn, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 247, 271.

12.7 Dipolmomentmessung an **29**

Nach der Hedestrand-Methode¹⁴³, die auf der Debyeschen Theorie der Dielektrika aufbaut, wurde das Dipolmoment von **29** am Lehrstuhl von *Prof. Dr. Kunz* unter Betreuung von *Herbert Poepke* bestimmt¹⁴⁴. Hierfür wurde die Konzentrationsabhängigkeit von Dielektrizitätszahl und Brechungsindex einer Lösung von **29** (polare Komponente) in Benzol (unpolare Komponente) gemessen. Man erhielt ein Dipolmoment von $\mu_{29} = 7.5 \pm 0.5$ D. Dieses Dipolmoment ist noch größer als das von *p*-Nitroanilin, für das ein ebenfalls in Benzol gemessener Wert von $\mu = 6.2$ D dokumentiert ist¹⁴⁵. Dies bedeutet eine enorme Steigerung des Dipolmoments von **29** im Vergleich zu unsubstituiertem Azulen, das lediglich ein Dipolmoment von etwa 1 D hat¹⁴⁶.

12.8 Diskussion

Mit **29** wurde ein Chromophor synthetisiert, der mehrere interessante Eigenschaften in sich vereint: Verbindung **29** zeigt starke nichtlineare optische Eigenschaften zweiter Ordnung und könnte in einer Polymermatrix durch Polung im elektrischen Feld mit einer Vorzugsrichtung angeordnet werden, da **29** ein beachtliches Dipolmoment aufweist. Außerdem könnte **29** als Lochleiter wirken, da **29** reversibel oxidierbar ist. Leider sind die Nitrogruppen von **29** in Lösung nicht reversibel reduzierbar, aber es wäre durchaus möglich, daß die Reduktionen in einer Matrix bei geeigneter Umgebung reversibel werden, wodurch **29** auch als Elektronenleiter eingesetzt werden könnte. Somit handelt es sich bei **29** um eine Verbindung, die z. B. in photorefraktiven Materialien mehrere Funktionen erfüllen könnte^{44, 147}. Dem steht die Kristallisationsneigung entgegen, die man aber durch langkettige Substituenten anstelle der Methoxy-Gruppen vermeiden könnte.

Die Hyperpolarisierbarkeit des eindimensionalen Azulenderivates¹³¹ **K** ist mit $\beta_{zzz}^0 = 57 \times 10^{-30}$ esu bei unwesentlich geringerer Transparenz noch einmal deutlich höher als bei **29**. In der Röntgenstruktur von **K** und in ähnlichen Azulenderivaten ist der Phenylring mit dem

¹⁴³ O. Exner, *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Thieme-Verlag, Stuttgart 1975.

¹⁴⁴ Verwendet wurde ein Dipolmeter DMO1 der Wissenschaftlich-Technischen Werke Weilheim.

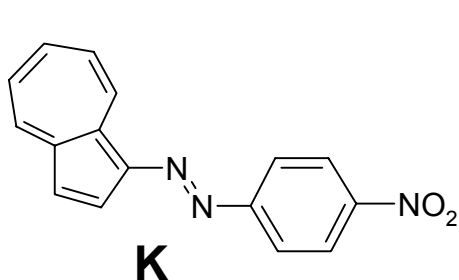
¹⁴⁵ J. W. Smithand, S. M. Walshaw, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3217.

¹⁴⁶ A. G. Anderson, B. M. Steckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4941.

¹⁴⁷ a) F. Würthner, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1069.

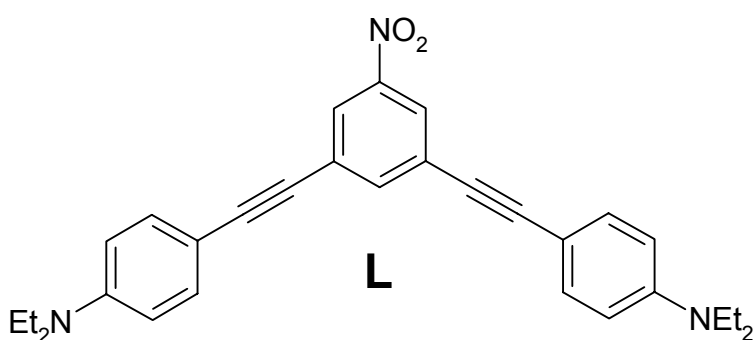
b) F. Würthner, S. Yao, J. Schilling, R. Wortmann, M. Redi-Abshiro, E. Mecher, F. Gallego-Gomez, K. Meerholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2810.

Azulengrundkörper nahezu in einer Ebene¹³¹, wodurch eine bessere Wechselwirkung zwischen den Chromophor-Untereinheiten möglich ist als in **29**. Der Chromophor **K** weist mit $\mu = 7.2$ D ein mit **29** vergleichbares Dipolmoment auf. Im Gegensatz zu **29** ist **K** stark solvatochrom. Die fehlende Solvatochromie von **29** ist ein Vorteil, da **29** im Gegensatz zu **K** in einer polaren Umgebung keinen Verlust an Transparenz hinnehmen muß. Die Ursache für das Fehlen von Solvatochromie in **29** könnte der mehrdimensionale Charakter von **29** sein. Außerdem fehlt in **29** die für Azulen-Verbindungen charakteristische langwellige Absorptionsbande bei etwa 550 bis 700 nm.



$$\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3) = 478 \text{ nm}$$

$$\beta_{\text{zzz}}^0 = 57 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$



$$\lambda_{\max}(\text{Dioxan}) = 383, 327 \text{ nm}$$

$$\beta_{\text{zzz}} = 33 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

$$\beta_{\text{yyz}} = 22 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

In den Arbeitsgruppen um *J. J. Wolff* und *R. Wortmann* wurde eine Vielzahl dipolarer zweidimensionaler NLO-Farbstoffe untersucht^{108b,c, 148}. Ein klassischer Vertreter dieser Verbindungen ist das C_{2v} -symmetrische 3,5-Dinitroanilin, das zwei entartete CT-Übergänge aufweist, deren Übergangsdipolmomente senkrecht zueinander (parallel und senkrecht zur C_2 -Achse) polarisiert sind¹⁴⁹. Wenn man in eine supramolekulare Anordnung dieses Moleküls Licht einstrahlt, das senkrecht zur C_2 -Achse polarisiert ist, dann wird das frequenzverdoppelte Licht parallel zur C_2 -Achse ausgestrahlt, es kann nicht reabsorbiert werden. Um bei derartigen Verbindungen hohe β -Werte zu beobachten, muß das π -System im Vergleich zu 3,5-Dinitroanilin, das nur schwache Hyperpolarisierbarkeiten erster Ordnung hat¹⁴⁹, ausgedehnt

¹⁴⁸ J. J. Wolff, D. Längle, D. Hillenbrand, R. Wortmann, R. Matschiner, C. Glania, P. Krämer, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 138.

¹⁴⁹ R. Wortmann, P. Krämer, C. Glania, S. Lebus, N. Detzer, *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 99.

werden, wie zum Beispiel in Verbindung **L**. Diese Eigenschaften sollten auch für **29** und **30** zutreffen, wenngleich diese Moleküle nicht die optimale C_{2v} -Symmetrie haben.

Verbindung **30** weist im Gegensatz zu **29** keine Akzeptor-Substituenten auf und besitzt etwas geringere NLO-Eigenschaften. Da aber die CT-Bande von **30** im Vergleich zu **29** bathochrom verschoben ist, kann auch für **30** ein beachtlicher *push-pull*-Charakter angenommen werden.

Bis jetzt konnten die vier reversiblen Oxidationen von **30** noch nicht einzelnen Redoxzentren zugeordnet werden, weitere Rechnungen hierzu könnten dies in Zukunft aber noch ermöglichen.

Die Elektronentransfereigenschaften der Kationen von **30** können nicht zuletzt auch aufgrund der geringen Symmetrie nicht genau ausgewertet werden, allerdings dürfte die elektronische Kopplung besonders in **30**³⁺ relativ groß sein, da der Extinktionskoeffizient der IV-CT-Bande mit $\epsilon = 23500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ der höchste Extinktionskoeffizient unter den in dieser Arbeit diskutierten Triarylamin-Verbindungen ist. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß sich diese Bande aus mehreren Subbanden zusammensetzt, die jede für sich kleinere Extinktionskoeffizienten aufweisen.

Experimenteller Teil

13 Experimenteller Teil

13.1 Allgemeiner Teil

13.1.1 Elektrochemie

Es wurden der in Abschnitt 13.2 beschriebene elektrochemische Meßstand bzw. vor dessen Fertigstellung der im Folgenden beschriebene Aufbau am Arbeitskreis von *Herrn Prof. Dr. J. Daub* verwendet. Die Verbindungen wurden in etwa $1 \cdot 10^{-3}$ M Konzentration bei 0.1 M Leitsalzkonzentration vermessen. In der Zelle des elektrochemischen Meßstandes der Firma BAS wird in Methylenchlorid eine etwas höhere Leitsalzkonzentration (ca. 0.2 M) benötigt¹⁵⁰.

Wenn nicht explizit erwähnt, wurde bei spektroelektrochemischen Messungen immer eine Transmissionszelle, wie unten beschrieben, verwendet.

Cyclovoltammetrie am AK *Prof. Daub*

Elektrochemiesystem AMEL 5000;

Meßzelle mit Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode und Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode (interne Eichung mit Ferrocen), LM und Leitsalz TBAHFP wie in Lit.¹⁵¹ beschrieben.

Digitale Simulation der Cyclovoltammogramme

Die digitale Simulation der experimentellen Cyclovoltammogramme wurde unter der Annahme chemischer und elektrochemischer Reversibilität mit dem Programm DigiSim¹⁵² durchgeführt. Es wurde der Fit-Modus von DigiSim verwendet.

¹⁵⁰ Bei geringeren Leitsalzkonzentrationen erhält man zu hohe Peakseparationen.

¹⁵¹ a) J. Salbeck, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **1985**.

b) J. Salbeck, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1988**.

c) J. Salbeck, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2169.

¹⁵² M. Rudolph, S. W. Feldberg, *DigiSim 3.03 a*, Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, IN, USA, **1994-2000**.

UV/Vis Spektroelektrochemie am AK Prof. Daub

UV/Vis/NIR-Spektrometer Perkin-Elmer Lambda 9 Meßbereich: 190-2500 nm

Potentiostat/Galvanostat Amel 2053

Zerlegbare Quarz-Meßzelle mit Minigrid-Goldnetz als transparente Arbeitselektrode wie in Lit.¹⁵¹ beschrieben

13.1.2 Chromatographie**Säulenchromatographie**

Kieselgel Merck Geduran SI 60, Korngröße 63-200 µm (70-230 mesh ASTM)

Flashchromatographie

Kieselgel Merck 60, Korngröße 40-63 µm (230-400 mesh ASTM)

Dünnschichtchromatographie

Aluminiumfolien Merck 60 F₂₅₄ Kieselgel, Schichtdicke 0.2 mm

Aluminiumfolien Merck 60 F₂₅₄ Aluminiumoxid neutral (Typ E), Schichtdicke 0.2 mm

13.1.3 Abkürzungen

E	Potential
E _{1/2}	Halbstufenpotential
EA	Elementaranalyse
Fc	Ferrocen
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
CV	Cyclovoltammogramm
dba	Dibenzylidenaceton
LM	Lösungsmittel

13.2 Elektrochemischer Meßstand

Alle abgebildeten Zellen, Elektroden und Meßeinsätze sind Eigenanfertigungen, hergestellt im Rahmen dieser Arbeit in den Werkstätten der Universität Regensburg unter maßgeblicher Beteiligung von *Herrn Christian Renner* (Feinmechanik) und *Herrn Siegfried Heyn* (Glasbläserei)¹⁵³.

13.2.1 Cyclovoltammetrie

Für voltammetrische Messungen wird ein Meßstand CV-50V der Firma BAS eingesetzt.



Bild 1: Zellstand mit Meßzelle in einsatzbereitem Zustand.

¹⁵³ Die Ausführungen der Spektroelektrochemiemeßzellen sind am Aufbau von *Herrn Prof. J. Salbeck* und *Herrn Prof. J. Daub*, beschrieben in Lit.¹⁵¹, angelehnt.

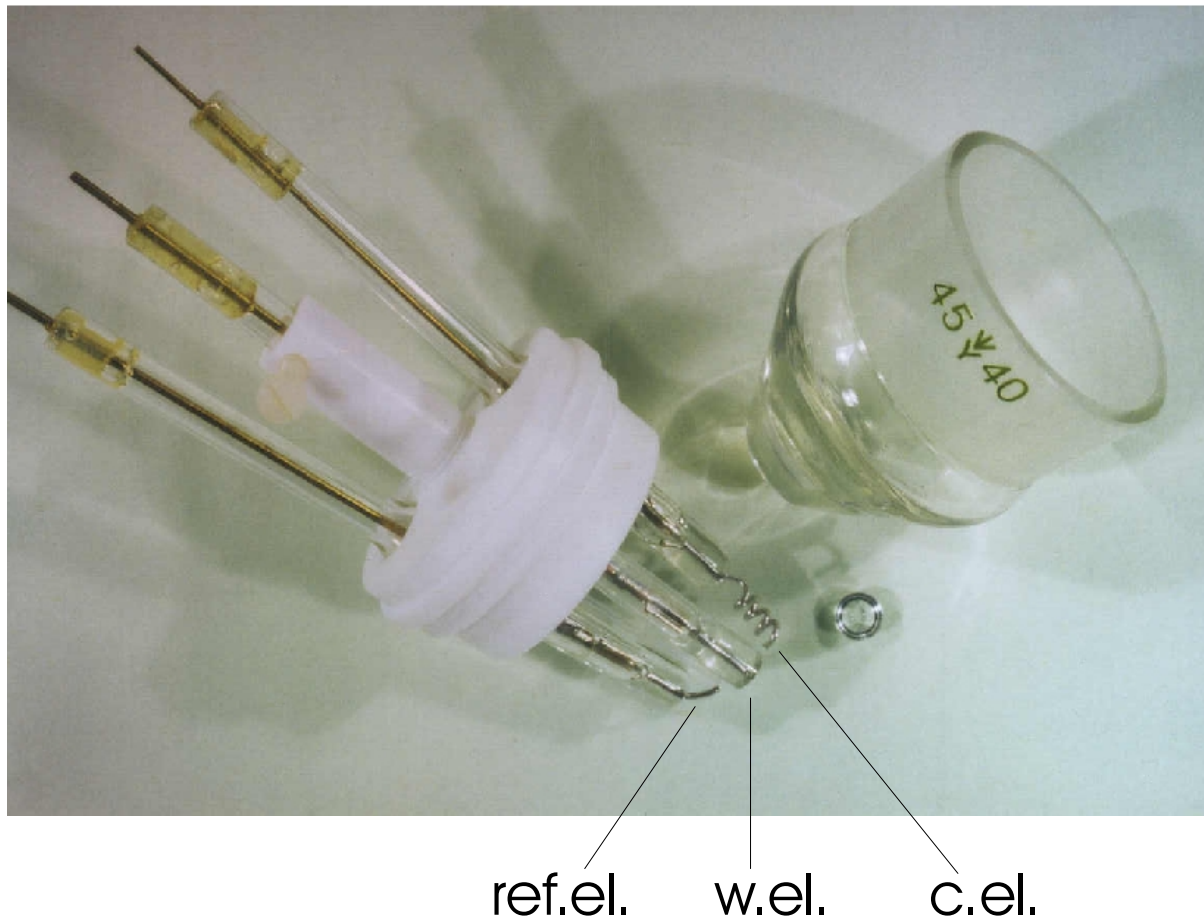


Bild 2: Meßzelle mit Dreielektrodenanordnung: Eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (referenz electrode, ref.el.), eine Pt-Arbeitslektrode (working electrode, w.el.) und eine Pt-Gegenelektrode (counter electrode, c.el.). Die Meßlösung (etwa 3 –5 ml) kann durch einen HPLC-Schlauch mit Inertgas gespült werden. Im Zellboden ist eine Vertiefung eingeschliffen, um die abgelichtete Glashalbkugel aufzunehmen. Durch Aufsetzen der Arbeitslektrode auf die plangeschliffene Fläche der Glashalbkugel können Dünnschichtmessungen durchgeführt werden.

13.2.2 Spektroelektrochemie

Als Spektrometer dient ein JASCO UV/Vis/NIR-Spectrometer V-570 mit einem Meßbereich von 190 nm bis 2500 nm.

Neben konventionellen UV/Vis/NIR-Messungen können spektroelektrochemische Messungen unter Transmissions- oder Reflektionsbedingungen vorgenommen werden.

Transmissionsmessungen

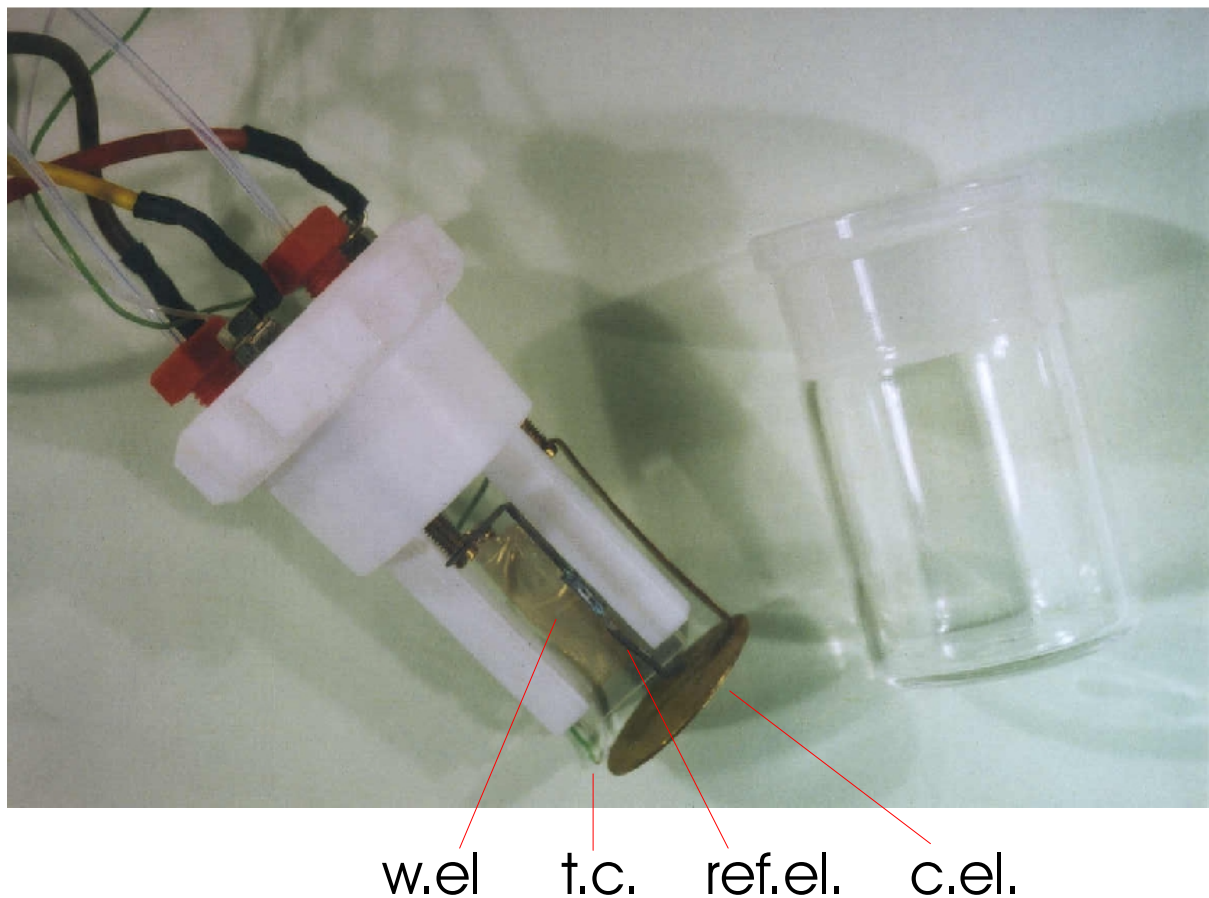


Bild 3: Transmissionszelle mit Dreielektrodenanordnung. Als Arbeitselektrode wird hier ein transparentes Goldminigridnetz verwendet, das über eine Pt-Folie kontaktiert ist. Dieses Netz befindet sich zwischen zwei Quarzglasplatten mit etwa 100 µm Abstand. In dieser dünnen Schicht steigt die Meßlösung, die nur in den unteren Bereich der Zelle gefüllt wird, durch Kapillarkräfte empor. Die Gegenelektrode besteht aus erst vernickeltem und dann vergoldetem V2A-Stahl. Ein Bimetall-Thermodraht (temperature controll, t.c.) ermöglicht thermostatisierte Meßbedingungen.

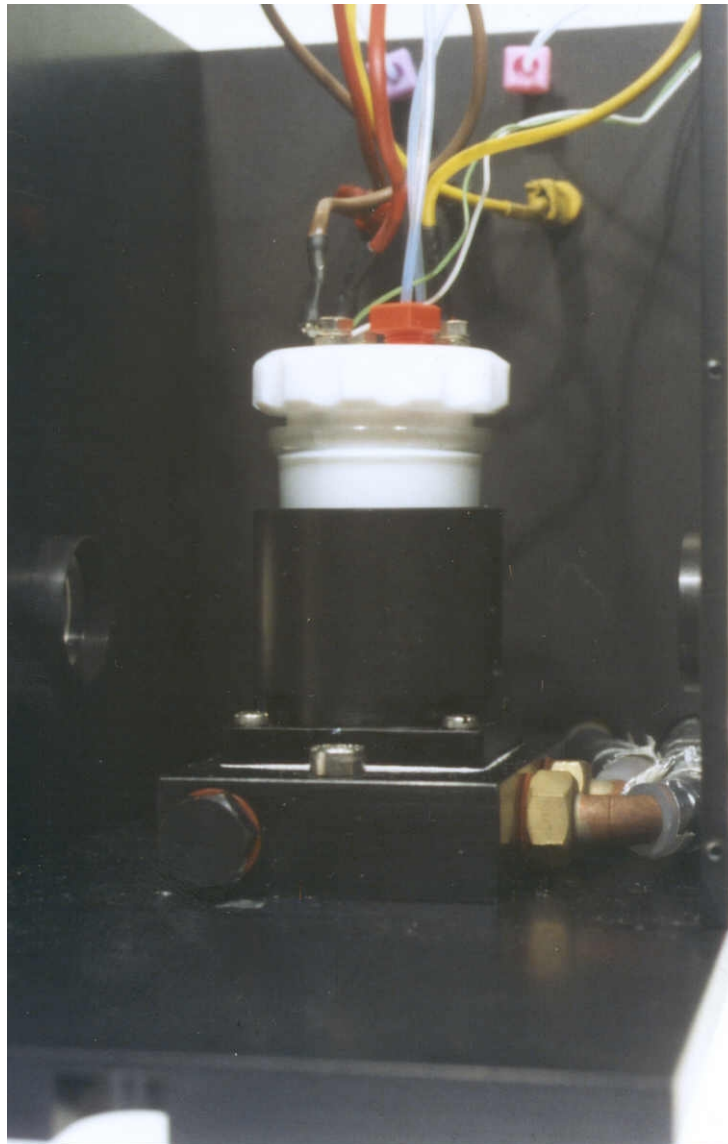


Bild 4: Die Zelle wird in einer kühlbaren Halterung in einem schwarzen Einsatz mit zwei Quarzfenstern platziert. Der Einsatz kann geschlossen und mit Argon gespült werden. So sind Messungen unter Kühlung auf bis zu -60 °C möglich.

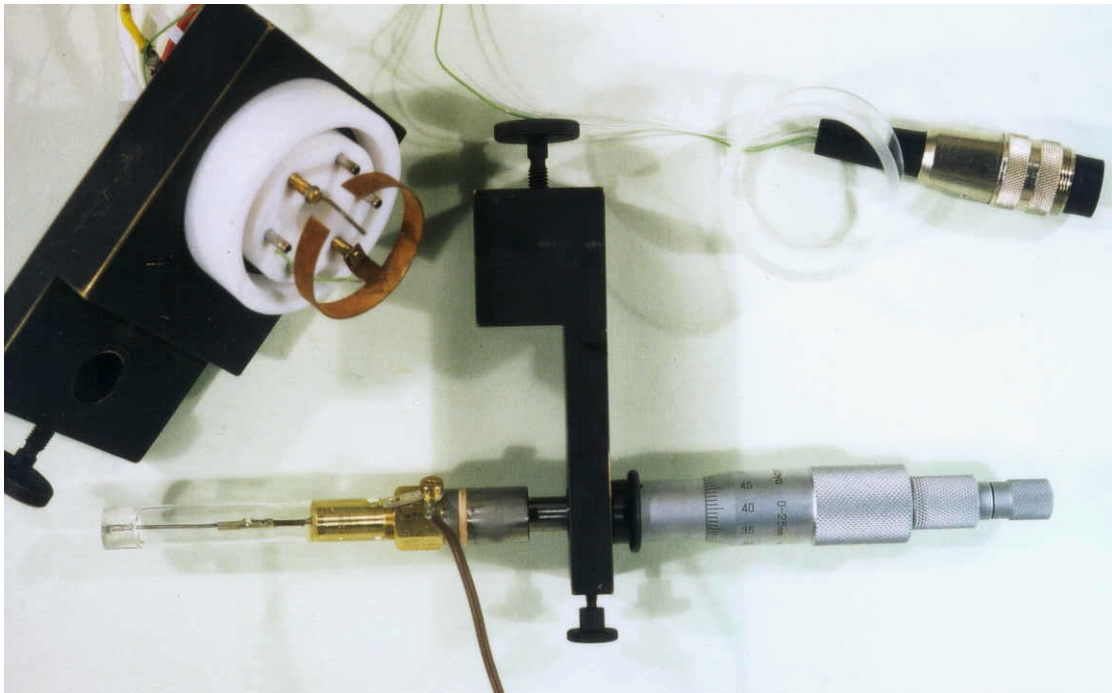
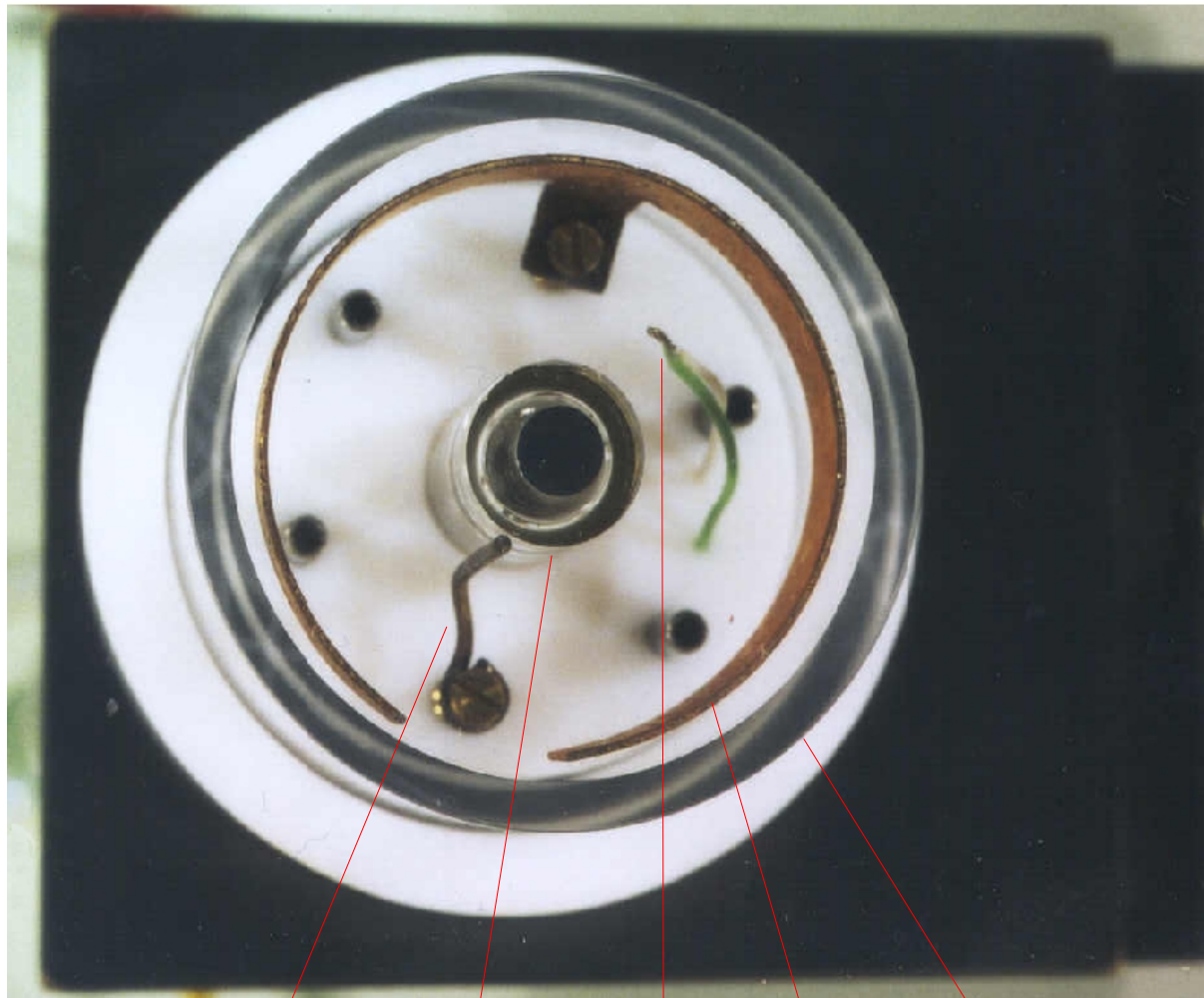
Reflektionsmessungen

Bild 5: Im oberen rechten Teil von Bild 5 ist die Quarzmeßzelle zu erkennen. Weiter links sieht man den Zellkopf mit Gegen-und Referenzelektrode. Unten befindet sich die Arbeitselektrode, deren Abstand zum Zellboden und damit die Schichtdicke durch eine Mykrometerschraube variiert werden kann.



ref.el.

w.el.

t.c.

c.el.

cell

Bild 6: Die Zusammengesetzte Meßzelle: Draufsicht auf die Meßanordnung aus der Perspektive des Meßstrahls: Das Licht durchdringt den transparenten Boden der Quarzglaszelle, wird in der dünnen Schicht zwischen Quarzglas und Elektrode (wo sich normalerweise die Probe in Lösung befindet) teilweise absorbiert und wird dann von der Oberfläche der Pt-Arbeits Elektrode (working electrode, w.el.) reflektiert. Des weiteren sind die Ag/AgCl-Referenzelektrode (reference electrode, ref.el.), die vergoldete Gegenelektrode (counter electrode c.el.) und ein Thermodraht (temperature controll, t.c.) zu sehen. Diese Meßanordnung erlaubt die Untersuchung von auf der Elektrodenoberfläche elektrochemisch erzeugten Polymerfilmen. Cyclovoltammetriemessungen direkt in der optischen Zelle sind möglich. Auch hier kann temperaturabhängig gemessen werden.

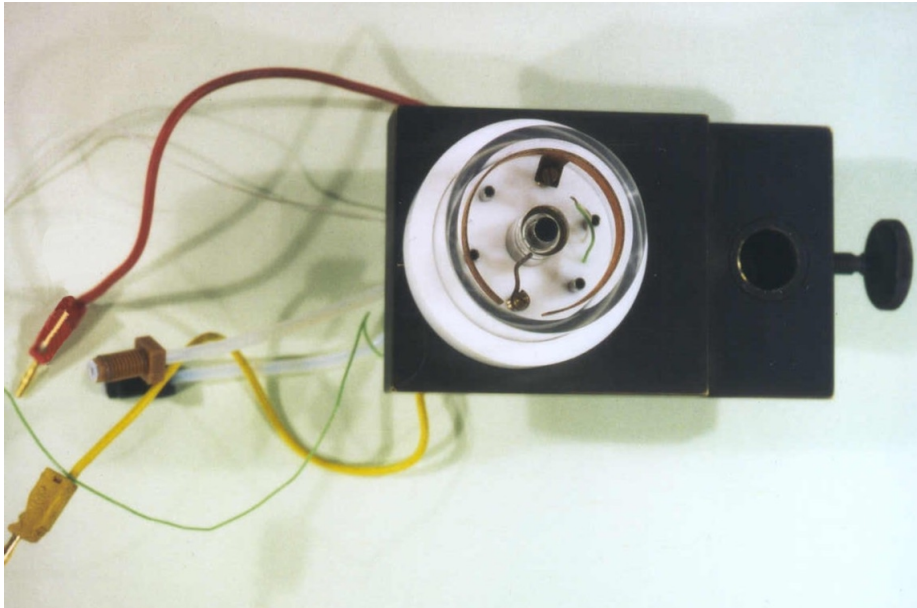


Bild 7 Meßanordnung (Bild 6) aus größerem Abstand. Ein Blick auf Bild 8 läßt erkennen, wie der Meßkopf (Bild 7) mit der Halterung (Bild 8) zusammengesetzt werden kann.

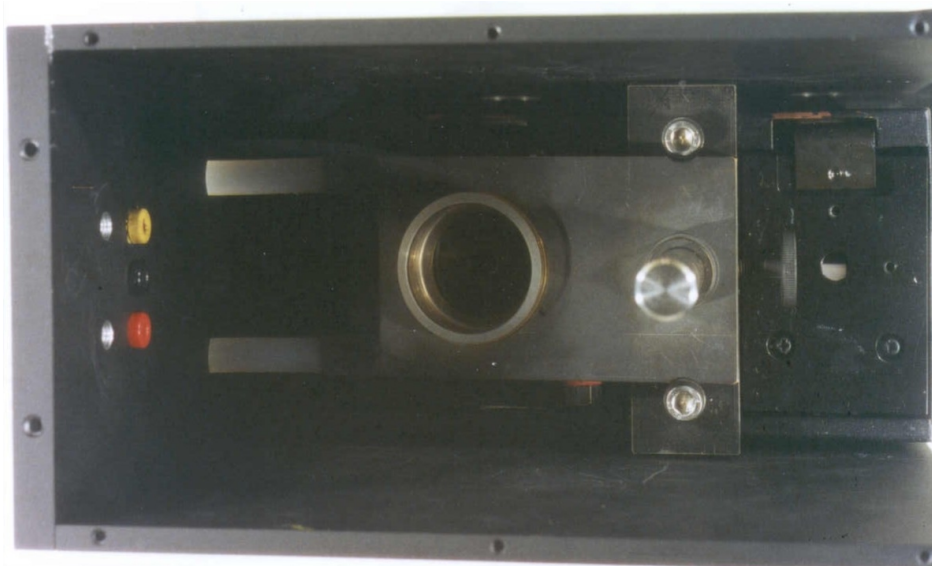


Bild 8: Thermostatisierbare Zellhalterung mit bereits eingesetzter Zelle. Unter der Meßzelle befindet sich eine Spiegelanordnung, die den Lichtstrahl auf die Elektrode und den von dort reflektierten Strahl auf den Detektor lenkt. Auch der Referenzstrahl wird durch eine Spiegelanordnung geführt. Er wird durch einen Al-Spiegel reflektiert.

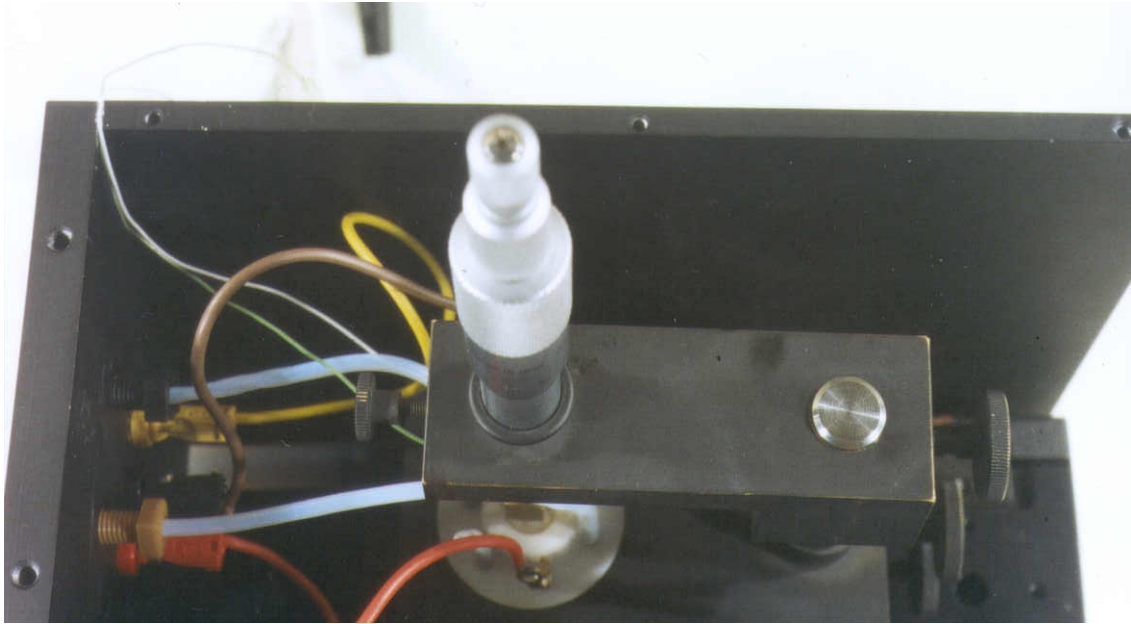


Bild 9: Der Zellkopf und auch die Arbeitselektrode mit Mykrometerschraube ist aufgesetzt und am Stativ fixiert.

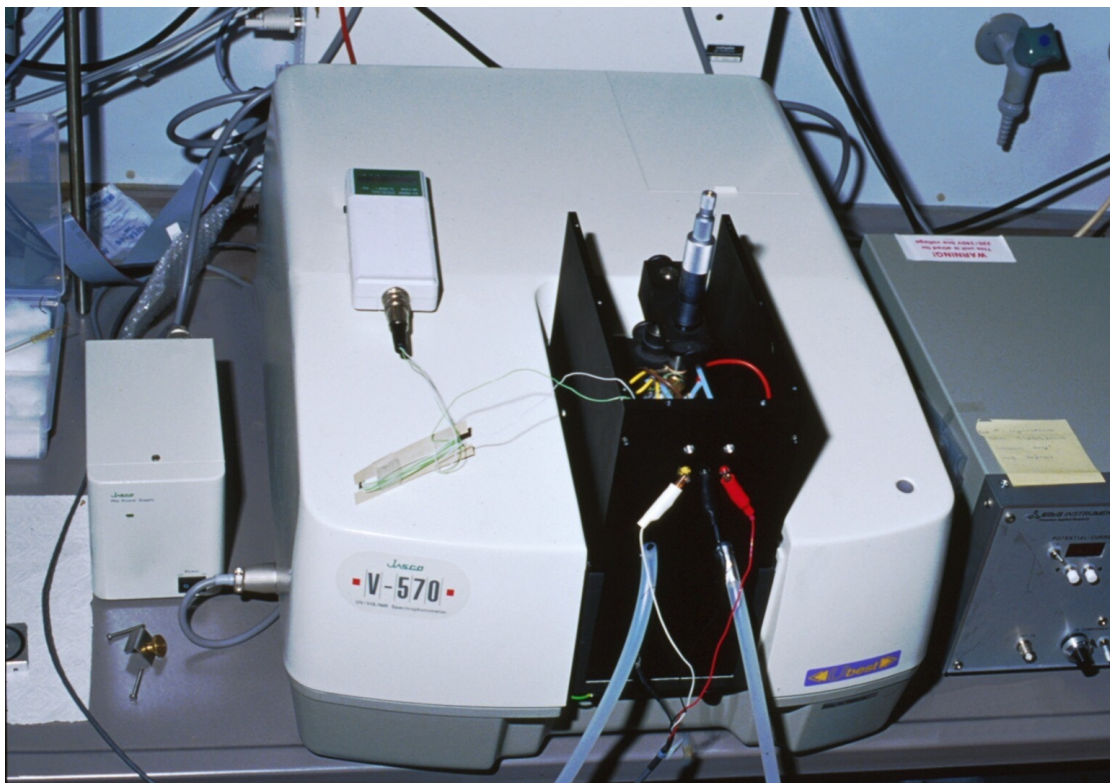


Bild 10: Einsatz für Reflektionsmessungen (ohne Deckel und Rückwand) im Spektrometer.

13.2.3 Elektrodenpoliermaschine

Für eine aussagekräftige Messung ist die sorgfältige Präparation der Arbeitselektroden Grundvoraussetzung. Neben Pt-Arbeitselektroden stehen in der Cyclovoltammetrie auch Gold- und Glassy-Carbon-Elektroden zur Verfügung. Für die Reflektionszelle ist neben Pt-Elektroden eine Goldelektrode vorhanden. Die Elektroden können mit untenstehender Poliermaschine plangeschliffen werden. Die langsame Rotation der Elektrode während des Polierens gewährleistet einen gleichmäßigen Schliff.

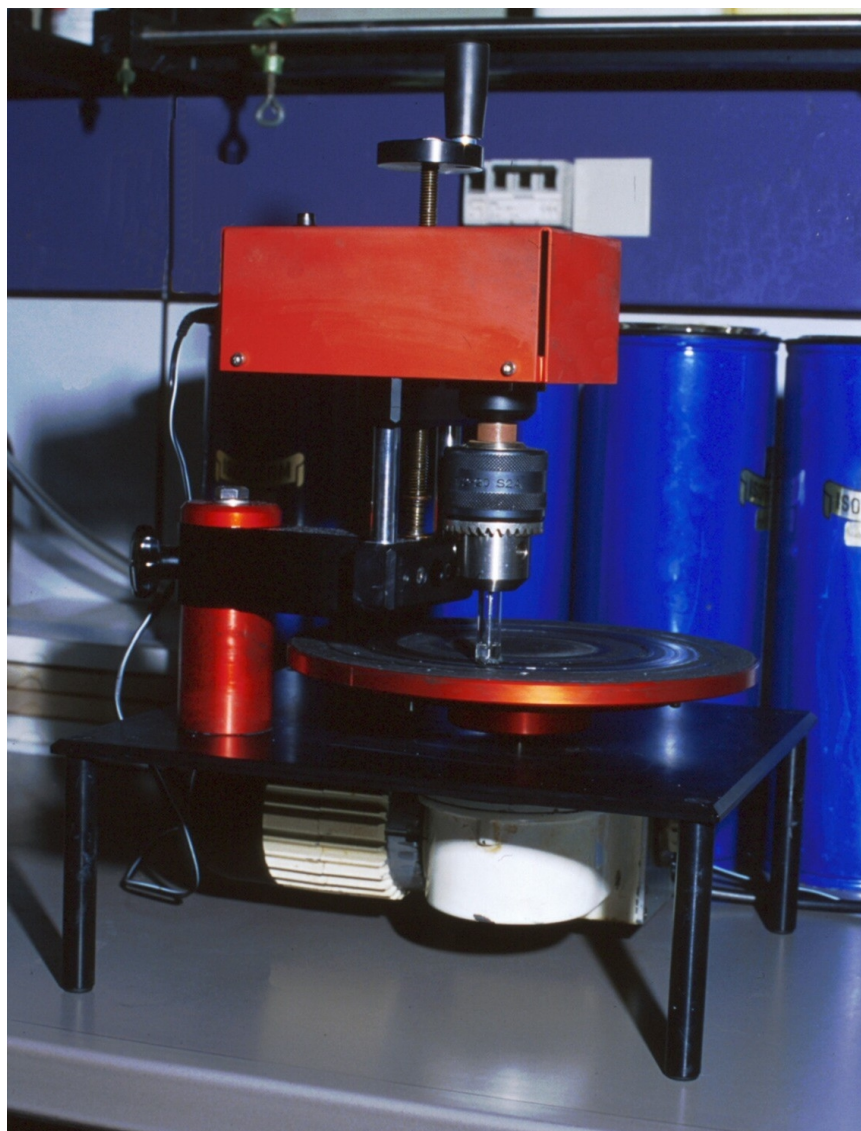


Bild 11: Elektrodenpoliermaschine.

13.3 Synthesen

1,4-Bis{4-[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]phenylethynyl}benzol **1**

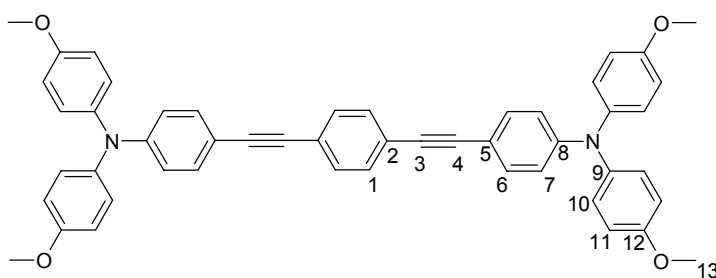
1,4-Diiodbenzol (48 mg, 0.145 mmol), *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethynylphenyl)amin^{34a, 43} (109 mg, 0.331 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (20 mg, 10 mol %) und Kupfer(I)iodid (4 mg, 7 mol %) werden in 8 ml absolutem Diethylamin unter Stickstoff zusammengegeben und ca. 6 h auf 55 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie (Laufmittel: PE/CH₂Cl₂ 1:1). Man erhält als Rohprodukt: 80 mg, 0.11 mmol, 75 %, eines gelben Feststoffes, der als Verunreinigung Bis{4-[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}butadiin **2** enthält. Die weitere Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: PE/CH₂Cl₂ 2:1 → PE/CH₂Cl₂ 1:1). Die Fraktionen werden durch ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert, da durch Dünnschichtchromatographie kein Unterschied der Produkte zu erkennen ist. (Das gewünschte Produkt läuft etwas langsamer als die Verunreinigung.) Das Produkt wird aus CH₂Cl₂/MeOH umgefällt¹⁵⁴.

Schmp: 87-90 °C

C₅₀H₄₀N₂O₄ [732.88]

EL-MS (high resolution, PI): ber. $m/z = 732.2988$

gef. $m/z = 732.29785$ $\Delta = 1.3$ ppm



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.43$ (s, 4H, Phenylen), 7.29 (AA', 4H, H-6, Aminophenyl), 7.07 (AA', 8H, Methoxyphenyl), 6.86 (BB', 8H, Methoxyphenyl), 6.81 (BB', 4H, H-7, Aminophenyl), 3.80 (s, 12H, Methoxy)

¹⁵⁴ Hierzu wird das Produkt in CH₂Cl₂/MeOH gelöst, man entfernt CH₂Cl₂ im Vakuum, wobei das Produkt ausfällt.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 156.6 (C-12), 149.0 (C-8), 140.3 (C-9), 132.4 (C-6), 131.2 (C-1), 127.3 (C-10), 123.2 (C-2), 119.2 (C-7), 114.9 (C-11), 113.9 (C-5), 91.8, 88.1, (C-3, C-4), 55.5 (C-13)

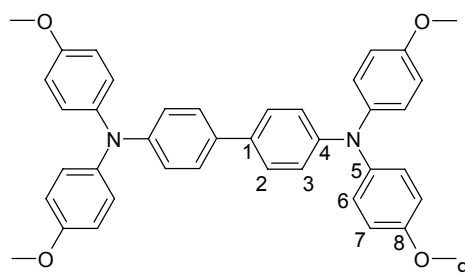
***N,N,N',N'*-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-4,4'-biphenyldiamin¹⁵⁵ 4**

CAS-Nr: 122738-21-0

N,N-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-iodophenyl)amin^{34a, 43} (200 mg, 0.464 mmol), K₂CO₃ (430 mg, 3.11 mmol), Pd(OOCCH₃)₂ (7 mg, 7 mol %) und Bu₄NBr (1.5 g, 4.65 mmol) werden unter Stickstoff in 8 ml absolutem DMF 12 h zum Sieden erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rückstands erfolgt durch zweimalige Chromatographie an neutralem Al₂O₃, (Laufmittel: PE/CH₂Cl₂ 1:3). Das Produkt wird zweimal aus CH₂Cl₂/MeOH umgefällt¹⁵⁴.

Ausbeute: 85 mg 0.14 mmol 60 % gelber Feststoff

C₄₀H₃₆N₂O₄ [608.72]



¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.35 : (AA', 4H, Biphenyl), 7.04 (AA', 8H, Methoxyphenyl), 6.95-6.85 : (BB', br, 4H, Biphenyl), 6.82 (BB', 8H, Methoxyphenyl), 3.78 (s, 12H, Methoxy)

¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 156.5 (C-8), 148.0, br. (C-4), 141.5, br. (C-5), 133.3 (C-1), 127.1 (C-6), 126.9 (C-2), 121.4 (C-3), 115.1 (C-7), 55.9 (C-9)

***N,N,N',N'*-Tetrakis-(4-methoxyphenyl)-2,6-naphthalindiamin¹⁵⁶ 5**

2,6-Dibromnaphthalin¹⁵⁶ (100 mg, 0.350 mmol), *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)amin (197 mg, 0.859 mmol), NaO^tBu (120 mg, 1.25 mmol), Tris-*o*-tolylphosphin (37 mg, 17 mol %) und

¹⁵⁵ Via Ullmann-Kupplung synthetisiert in: M. Thelakkat, R. Fink, F. Haubner, H. W. Schmidt, *Macromol. Symp.* **1997**, 125, 157.

¹⁵⁶ K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Synthesis*, **1989**, 5, 356.

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (31 mg, 4 mol %) werden unter Stickstoff in 6 ml absolutem *p*-Xylol 5 h auf 90-100 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rückstands erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: PE/ CH_2Cl_2 1:1 \rightarrow CH_2Cl_2). Das Produkt ist in Lösung oxidationsempfindlich. Es wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ umgefällt¹⁵⁴.

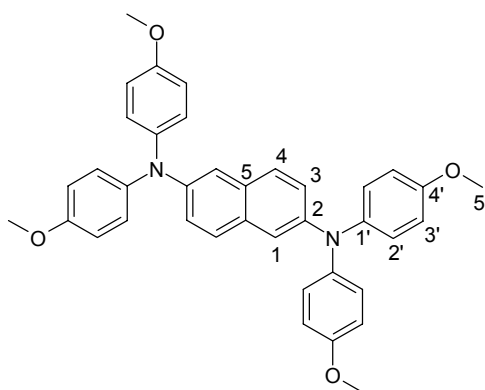
Ausbeute: 109 mg 0.19 mmol 53 % gelber Feststoff

Schmp: 220-221 °C

$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$ [582.70]

EI-MS (high resolution, PI): ber. $m/z = 582.25189$

gef. $m/z = 582.25111$ $\Delta = 1.3$ ppm



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.37$ (m, br, 2H Napht.), 7.09 (AA', 8H, Methoxyphenyl), 7.03 (m, br, 4H, Napht.), 6.81 (BB', 8H, Methoxyphenyl), 3.79 (s, 12H, Methoxy)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.6$ (C-4'), 144.9, br (C-2), 141.2, br (C-1'), 130.3 (C-5), 127.4, 123.6, 117.6 (C-4, C-3, C-1), 126.0, br (C-2'), 114.7 (C-3'), 55.5 (C-5')

***N,N,N',N'*-Tetra(4-methoxyphenyl)-1,4-phenyldiamin¹⁵⁷ 6**

CAS-Nr: 173072-40-7

1,4-Dibrombenzol (81 mg, 0.344 mmol), *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)amin (197 mg, 0.859 mmol), NaOtBu (120 mg, 1.25 mmol), Tris-*o*-tolylphosphin (37 mg, 17 mol %) und $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (30.5 mg, 4 mol %) werden in 6 ml absolutem *p*-Xylol unter Stickstoff 5 h auf 90-100 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie

¹⁵⁷ T. D. Selby, S. S. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12155.

an Kieselgel (Laufmittel: PE/CH₂Cl₂ 1:3). Das Produkt ist in Lösung oxidationsempfindlich. Es wird aus CH₂Cl₂/MeOH umgefällt¹⁵⁴.

Ausbeute: 120 mg 0.23 mmol 65 % gelber Feststoff

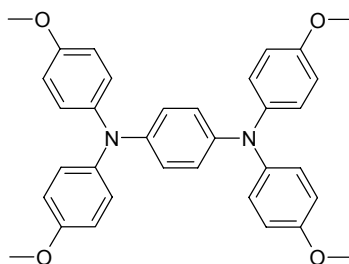
C₃₄H₃₂N₂O₄ [532.64]

Schmp: 155 °C

EA: ber. C 76.67 H 6.06 N 5.26

gef. C 76.48 H 6.00 N 5.24

EL-MS: 532 (100 %, M⁺), 533 (35 %), 517 (11.8 %), 266 (18.1 %, M²⁺)



1,4-Bis{4-[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]phenylethynyl}(2,5-dimethoxy)benzol 8

2,5-Dimethoxy-*p*-dibrombenzol¹⁵⁸ (60 mg, 0.203 mmol), *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethynylphenyl)amin^{34a, 43} (150 mg, 0.455 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (20 mg, 7 mol %) und Kupfer(I)iodid (4 mg, 5 mol %) werden in 8 ml absolutem Diethylamin unter Stickstoff zusammengegeben und ca. 3 h auf 55 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: PE/CH₂Cl₂ 2:1 → PE/CH₂Cl₂ 1:3). Man erhält Bis{4-[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}butadiin **2** als Nebenprodukt. Das Produkt wird aus CH₂Cl₂/MeOH umgefällt¹⁵⁴.

Ausbeute: 55 mg 0.069 mmol 34 % gelber Feststoff

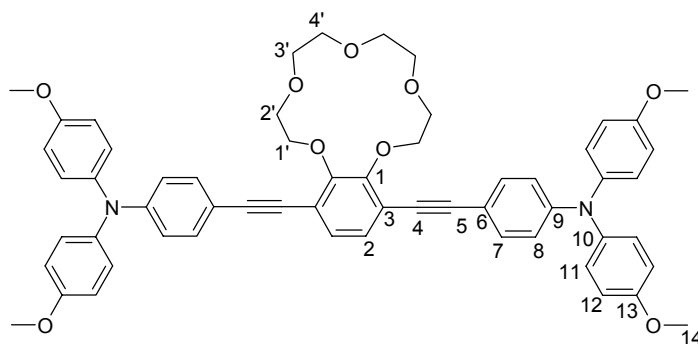
Schmp: 187 °C

C₅₂H₄₄N₂O₆ [792.93]

EA: ber. C 78.77 H 5.59 N 3.53

gef. C 78.49 H 5.57 N 3.55

¹⁵⁸ L. Jurd, *Austral. J. scient. Res.*; **1949**; 2; 595.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.29 (AA', 4H, H-7, Aminophenyl), 7.13 (s, 2H, Phenylen), 7.07 (AA', 8H, Methoxyphenyl), 6.85 (BB', 8H, Methoxyphenyl), 6.84 (BB', 4H, H-8, Aminophenyl), 4.36 (m, 4H, Krone), 3.98 (m, 4H, Krone), 3.80 (s, 12H, Methoxy), 3.76 (m, 8H, Krone)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 156.3 (C-13), 153.2 (C-1), 148.9 (C-9), 140.1 (C-10), 132.3 (C-7), 127.6 (C-2), 127.1 (C-11), 119.0 (C-8), 119.0, 113.8 (C-6, C-3), 114.8 (C-12), 95.9, 84.3 (C-4, C-5), 73.4, 71.1, 70.7, 70.6 (C-1', C-2', C-3', C-4'), 55.5 (C-14)

Nebenprodukt monosubstituierter Kronenether:

3-Brom-6-{4-[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]phenylethynyl}benzo-15-krone-5

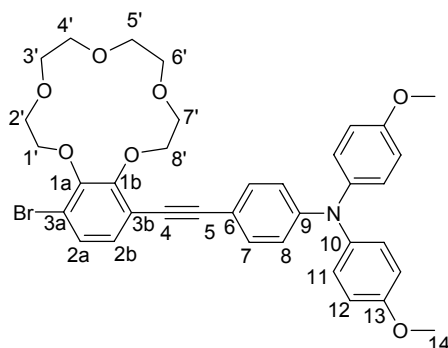
Ausbeute: 24 mg 0.036 mmol 17 % orange-rotes Wachs

C₃₆H₃₆BrNO₇ [674.59]

FD-MS: 676.3 (37 %), 675.3 (100 %), 674.3 (30 %), 673.4 (93 %), M⁺

EI-MS (high resolution, PI): ber. m/z = 673.167525

gef. m/z = 673.16889 Δ = 2.0 ppm



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.28 (AA', 4H, H-7, Aminophenyl), δ = 7.22 (m, 1H, Phenylen), δ = 7.08 (AA', 8H, Methoxyphenyl), δ = 7.07 (m, 1H, Phenylen), δ = 6.85 (BB', 8H,

Methoxyphenyl), $\delta = 6.84$ (BB', 4H, H-8, Aminophenyl), $\delta = 4.37$ (m, 2H, Krone), $\delta = 4.23$ (m, 2H, Krone), $\delta = 4.00$ (m, 2H, Krone), $\delta = 3.96$ (m, 2H, Krone), $\delta = 3.80$ (s, 12H, Methoxy), $\delta = 3.74$ (m, 8H, Krone).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 156.1$ (C-13), 153.9, 149.9 (C-1a, C-1b), 148.8 (C-9), 139.7 (C-10), 132.0 (C-7), 128.2, 127.5 (C-2a, C-2b), 126.9 (C-11), 118.6 (C-8), 118.4, 117.7, 113.2 (C-6, C-3a, C-3b), 114.5 (C-12), 95.1, 83.2 (C-4, C-5), 73.1, 72.9, 70.9, 70.8, 70.3, 70.3, 70.2, 70.1 (C-1' bis C-8'), 55.2 (C-14)

Kronenether: 3, 6-Dibrom-benzo-15-krone-5¹⁵⁹ 9a

3,6-Dibromcatechol¹⁶⁰ (210 mg, 0.784 mmol) und reines NaH (42 mg, 1.75 mmol) werden in 35 ml absolutem THF unter Stickstoff zusammengegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich unter Gasentwicklung kurzfristig blau, dann erhält man eine gelbe Lösung. Nach 30 min wird Cs₂CO₃ (270 mg, 0.829 mmol) zugegeben. Nach 1 h gibt man Tetraethylglykoldi(*p*-toluolsulfonat) (414 mg, 0.33 ml, 0.824 mmol) zu und rührt 3 d bei etwa 40 °C. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/MeOH 200:1). Das LM wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in PE gelöst, in PE schlecht lösliche Verunreinigungen bleiben größtenteils zurück. Man entfernt das LM im Vakuum. Dieser Vorgang wird mehrmals mit möglichst wenig PE wiederholt, um in PE nahezu unlösliche Verunreinigungen abzutrennen. Als Produkt erhält man eine farblose wachsartige Verbindung, die im HV getrocknet wird.

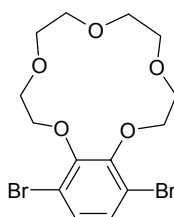
Ausbeute: 105 mg 0.25 mmol 31 % farbloses Wachs

C₁₄H₁₈Br₂O₅ [426.10]

FD-MS: 428 (40%), 426 (100%), 424 (46%), M⁺

EI-MS (high resolution, PI): ber. m/z = 423.95212

gef. m/z = 423.9527 $\Delta = 1.4$ ppm



¹⁵⁹ Synthese in Anlehnung an: A. G. Talma, H. Van Hossen, E. R. J. Sudhölter, J. Van Eerden, D. N. Reinhoudt, *Synthesis* **1986**, 8, 680.

¹⁶⁰ J. Paquet, P. Brassard *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1354.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.17 (s, 2H, Phenylen), 4.22 (m, 4H, Krone), 3.98 (m, 4H, Krone), 3.74 (m, 8H, Krone)

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 151.3 (C-1), 128.8 (C-3), 117.3 (C-2), 73.2, 71.2, 70.5, 70.3 (C-1', C-2', C-3', C-4')

4-[*N,N*-Di(4-methoxyphenyl)amino]benzoesäure **11**

N,N-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-iodphenyl)amin^{34a, 43} (1.43 g, 3.32 mmol) wird unter Stickstoff in etwa 40 ml absolutem Ether gelöst. Es wird bei -78 °C eine 1.6 molare Lösung von *n*-BuLi in Hexan (2.3 ml, 3.65 mmol) zugetropft. Man rührt 50 min bei etwa -25 °C. Ein farbloser Niederschlag fällt aus. Dann leitet man bei -78 °C etwa 1-2 h über konz. H₂SO₄ getrocknetes CO₂ ein und läßt währenddessen langsam auf RT auftauen. Man hydrolysiert mit H₂O, extrahiert die wässrige Phase mit CHCl₃, trennt die Phasen, trocknet die organische Phase über MgSO₄ und entfernt das LM im Vakuum. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: PE/CH₂Cl₂ 1:1 → CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/MeOH 100:1). Das Produkt wird aus CH₂Cl₂/PE umgefällt¹⁶¹.

Ausbeute: 820 mg 2.35 mmol 71 % blaß-grüner Feststoff

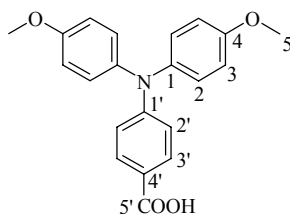
C₂₁H₁₉NO₄ [349.39]

Schmp: 196 °C

EA: ber. C 72.19 H 5.48 N 4.01

gef. C 71.89 H 5.47 N 3.99

EI-MS: 349 (100 %, M⁺), 350 (23 %), 334 (62 %), 335 (14 %)



¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 11.30 (breit, 1 H, COOH), 7.83 (m, 2 H, AA', H-3'), 7.14 (m, 4 H, AA', Methoxyphenyl), 6.90 (m, 4 H, BB', Methoxyphenyl), 6.79 (m, 2 H, BB', H-2'), 3.80 (s, 6 H, Methoxy)

^{13}C -NMR (63 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 172.3$ (C-5'), 157.8 (C-4), 154.1 (C-1'), 139.5 (C-1), 131.9 (C-3'), 128.5 (C-2), 119.1 (C-4'), 116.8 (C-2'), 115.4 (C-3), 55.9 (C-5)

Tetrakis{4-[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}methan **12**

N,N-Di(4-methoxyphenyl)amin (165 mg, 0,720 mmol), Tetra(4-bromphenyl)methan¹⁶² (100 mg, 0.172 mmol), NaO^tBu (100 mg, 1.04 mmol), Tris-*o*-tolylphosphin (30 mg, 14 mol %) und $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (25 mg, 3.5 mol %) werden unter Stickstoff in 5 ml absolutem *p*-Xylol 5 h auf 90-100 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: PE/ CH_2Cl_2 1:1 \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 98:2). Das Produkt ist in Lösung oxidationsempfindlich. Das Produkt wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ umgefällt¹⁵⁴.

Ausbeute: 90 mg 0.073 mmol 43 % farbloser Feststoff

$\text{C}_{81}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_8$ [1229.48]

Zers.: 364 °C

EI-MS: 1230 (19 %), 1229 (43 %), 1228 (47 %) M^+

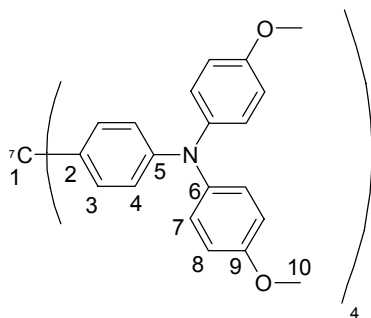
926 (17 %), 925 (46 %), 924 (70 %) R_3C^+

620 (14 %), 608 (13 %), 335 (16 %), 305.2 (37 %),

(weitere Peaks unter $\text{M/Z} = 300$)

EI-MS (high resolution, PI): ber. $\text{m/z} = 1228.53501$

gef. $\text{m/z} = 1228.53408$ $\Delta = 0.7$ ppm



¹⁶¹ Hierzu wird das Produkt in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ gelöst, man entfernt CH_2Cl_2 im Vakuum, wobei das Produkt ausfällt.

¹⁶² Hergestellt von M. Lutz nach Lit: B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): δ = 7.47 (AA', 8H, H-3, Phenylmethan), 7.09 (AA', 16H, Methoxyphenyl), 7.04 (BB', 8H, H-4, Phenylmethan), 6.68 (BB', 16H, Methoxyphenyl), 4.27 (s, 24H, Methoxy)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, C_6D_6): δ = 156.4 (C-9), 147.0 (C-5), 141.5 (C-6), 140.1 (C-2), 132.2 (C-3), 27.1 (C-7), 119.5 (C-4), 115.1 (C-8), 63.3 (C-1), 55.0 (C-10)

Tetrakis{4-[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}phosphonium-tetrafluoroborat 13

Tris{4-[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}phosphin **13a** (944 mg, 1,0 mmol), *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-iodophenyl)amin^{34a, 43} (474 mg, 1.10 mmol) und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (11 mg, 0.05 mmol) werden in 10 ml absolutem *p*-Xylol unter Stickstoff bei 100 °C 20 h gerührt. Ein farbloser Niederschlag fällt aus. Man filtriert ab, wäscht mit Benzol und trocknet im HV. Das Anion des Phosphoniumsalzes wird gegen Tetrafluoroborat ausgetauscht, indem man das Rohprodukt in wenig $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (3:1) löst und mit einer gesättigten Lösung von NaBF_4 in MeOH versetzt. Man hydrolysiert mit H_2O und extrahiert die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 . Das LM wird im Vakuum entfernt. Man nimmt das Rohprodukt mit CH_2Cl_2 auf und filtriert unlösliche Salzreste ab. Diese Prozedur wird dreimal wiederholt. Nach dem letzten Schritt trocknet man über MgSO_4 und entfernt das LM im Vakuum. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:1). Das Produkt wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ umgefällt¹⁵⁴.

$[\text{C}_{89}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_8\text{P}]^+[\text{BF}_4]^-$ [1335.25]

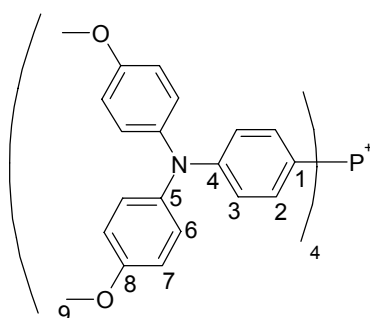
Ausbeute: 640 mg 1.17 mmol 48 % blaßviolette Kristalle

EA für $[\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_8\text{P}]^+[\text{BF}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$: [1353.27]:

ber. C 71.00 H 5.36 N 4.14

gef. C 70.98 H 5.46 N 4.04

FAB-MS: 1249 (39 %), 1248 (87 %), 1247 (100 %) M^+ (Kation)



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/wenig d₈-THF): δ = 7.22-7.16 (m, 8H, AA', Aminophenyl), 7.22-7.16 (m, 8H, AA', Methoxyphenyl), 6.84 (BB', 12H, Methoxyphenyl), 6.86-6.81 (m, 8H, BB', Aminophenyl), 3.79 (s, 24H, Methoxy)

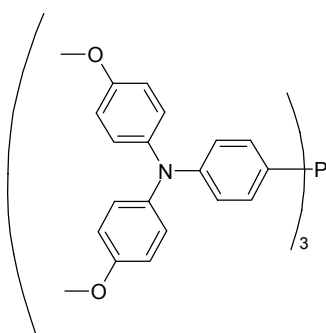
¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂/wenig d₈-THF): δ = 158.3 (C-8), 154.1 (C-4, d, $J_{C,P}$ = 2.7 Hz), 138.3 (C-5), 135.2 (C-2, d, $J_{C,P}$ = 11.6 Hz), 128.6 (C-6), 116.9 (C-3, d, $J_{C,P}$ = 13.4 Hz), 115.6 (C-7), 106.3 (C-1, d, $J_{C,P}$ = 101.0 Hz), 55.9 (C-9)

Tris{4-[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}phosphin 13a

Unter Stickstoff wird bei -78 °C eine 1.6 molare Lösung von n-BuLi in Hexan (3.06 ml, 4.85 mmol) zu einer Lösung von *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-iodphenyl)amin^{34a, 43} (1.90 g, 4.41 mmol) in 5 ml absolutem Ether getropft. Es wird für 40 min auf -25 °C erwärmt. Ein farbloser Niederschlag fällt aus. Dann kühlt man erneut auf -78 °C und gibt unter Stickstoff PCl₃ (1.16 ml, 1.32 mmol) zu. Man erhält eine gelbe Lösung. Man rührt 1 h bei -78 °C und läßt anschließend auf Raumtemperatur auftauen. Das Produkt fällt als farbloser Niederschlag aus und wird unter Stickstoff abfiltriert. Dieses sehr oxidationsempfindliche Phosphin wird sofort weiterverarbeitet.

C₆₀H₅₄N₃O₆P [944.08]

Ausbeute: 1.10 g 1.17 mmol 88 % farbloser Feststoff



¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.12-7.02 (zwei überlagerte AA', 18H), 6.84-6.78 (zwei überlagerte BB', 18H), 3.77 (s, 18H, Methoxy)

Tris{4-[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}phosphinoxid 14

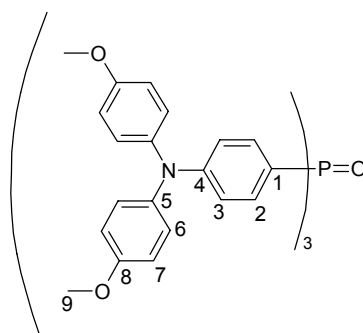
Unter Stickstoff wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine 1.6 molare Lösung von *n*-BuLi in Hexan (0.7 ml, 1.0 mmol) zu einer Lösung von *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-iodphenyl)amin^{34a, 43} (431 mg, 1.00 mmol) in 5 ml absolutem Ether getropft. Es wird für 30 min auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Ein farbloser Niederschlag fällt aus. Es wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, unter Stickstoff wird Triphenylphosphat (65 mg, 0.20 mmol), gelöst in 4 ml absolutem Ether, zugegeben. Man erwärmt nach 30 min auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und läßt anschließend auf Raumtemperatur auftauen. Man hydrolysiert mit H_2O , extrahiert die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 und trocknet über Na_2SO_4 . Es wird aus EtOH/MeOH umkristallisiert.

Ausbeute: 158 mg 0.17 mmol 83 % farbloser Feststoff

Schmp: $322\text{ }^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{O}_7\text{P}$ [960.31]

FAB-MS: 962 (12 %), 961 (47 %), 960 (100 %), 959 (78 %), $\text{M}+\text{H}^+$



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.33 (AA', 6H, Aminophenyl), 7.08 (AA', 12H, Methoxyphenyl), 6.84 (BB', 12H, Methoxyphenyl), 6.80 (BB', 6H, Aminophenyl), 3.77 (s, 18H, Methoxy)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 157.3 (C-8), 151.8 (C-4, d, $J_{\text{C}, \text{P}}$ = 2.6 Hz), 139.9 (C-5), 133.1 (C-2, d, $J_{\text{C}, \text{P}}$ = 10.9 Hz), 128.1 (C-6), 123.2 (C-1, d, $J_{\text{C}, \text{P}}$ = 111.3 Hz), 117.6 (C-3, d, $J_{\text{C}, \text{P}}$ = 12.5 Hz), 115.2 (C-7), 55.8 (C-9)

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = 27.4

4-[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl(triphenyl)phosphonium-tetrafluoroborat 15

N,N-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-iodphenyl)amin^{34a, 43} (300 mg, 0.70 mmol), Triphenylphosphin (500 mg, 1.91 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (21 mg, 3 mol %) werden unter Stickstoff in 10 ml absolutem Triethylamin unter Rückfluß erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Man hydrolysiert mit H₂O, extrahiert die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ und trocknet über Na₂SO₄. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: PE/CH₂Cl₂ 1:1 → CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/MeOH 9:1). Das Anion des Phosphoniumsalzes wird gegen Tetrafluoroborat ausgetauscht, indem man das Rohprodukt in wenig CH₂Cl₂ löst und mit einer gesättigten Lösung von NaBF₄ in MeOH versetzt. Man hydrolysiert mit H₂O und extrahiert die wässrige Phase mit CH₂Cl₂. Das LM wird im Vakuum entfernt. Man nimmt das Rohprodukt mit CH₂Cl₂ auf und filtriert die erhaltene Lösung. Diese Prozedur wird zweimal wiederholt. Man löst das Rohprodukt in wenig CH₂Cl₂ und fällt durch Eintropfen in Ether um.

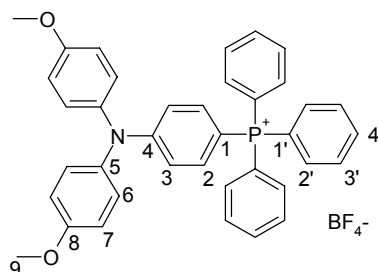
Ausbeute: 140 mg 0.21 mmol 31 % gelber Feststoff

Schmp: 125-130 °C

C₃₈H₃₃NO₂PBF₄ [653.46]

FAB-MS (high resolution, PI): ber. *m/z* (Kation) = 566.2249

gef. *m/z* = 566.2229 Δ = 4.5 ppm



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.87 (m, 3H, *para*-H, Triphenylphosph.), 7.77 (m, 6H, *ortho*-H, Triphenylphosph.), 7.62 (m, 6H, *meta*-H, Triphenylphosph.), 7.21 (AA', 2H, Aminophenyl), 7.19 (AA', 4H, Methoxyphenyl), 6.93 (BB', 4H, Methoxyphenyl), 6.92 (BB', 2H, Aminophenyl), 3.80 (s, 6H, Methoxy)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 158.0 (C-8), 154.5 (C-4, d, J_{C, P} = 2.6 Hz), 137.2 (C-5), 135.3 (C-2, d, J_{C, P} = 11.7 Hz), 135.3 (C-4', d, J_{C, P} = 3.0 Hz), 134.1 (C-2', d, J_{C, P} = 10.3 Hz), 130.6 (C-3', d, J_{C, P} = 12.8 Hz), 128.4 (C-6), 118.8 (C-1', d, J_{C, P} = 90.0 Hz), 116.7 (C-3, d, J_{C, P} = 13.8 Hz), 115.4 (C-7), 100.6 (C-1, d, J_{C, P} = 100.7 Hz), 55.5 (C-9)

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = 22.5

***N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N',N'*-di(4-tolyl)-4,4'-tolandiamin 16**

N,N-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethynylphenyl)amin^{34a, 43} (248 mg, 0.751 mmol), *N,N*-Di(4-tolyl)-*N*-(4-iodphenyl)amin^{163, 164} (300 mg, 0.751 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (28 mg, 5 mol %) und Kupfer(I)iodid (4 mg, 3 mol %) werden unter Stickstoff in 15 ml absolutem Diethylamin zusammengegeben und 2 h auf 55 °C erwärmt. Der Reaktionsansatz wird mit Alufolie gegen Licht geschützt. Das LM wird im Vakuum entfernt, man hydrolysiert mit H₂O, extrahiert die wässrige Phase mit CH₂Cl₂, trocknet über Na₂SO₄, entfernt das LM im Vakuum und reinigt durch Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: PE/CH₂Cl₂ 3:2). Das Rohprodukt wird aus PE/CH₂Cl₂ umgefällt¹⁶¹. Das gelbe Rohprodukt wird mit ca. 5 ml Essigester aufgenommen. Man erwärmt leicht, gibt 30 ml PE zu und filtriert ab. Das nun farblose Produkt wird mit PE gewaschen.

Ausbeute: 250 mg 0.42 mmol 55 % farbloser Feststoff

Schmp: 174 °C

C₄₂H₃₆N₂O₂ [600.76]

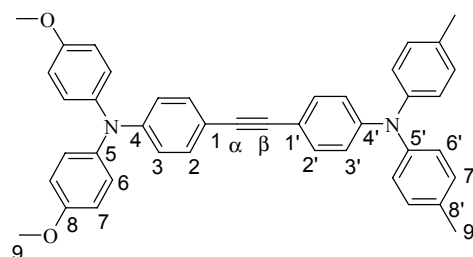
EI-MS: m/z : 602 (14 %), 601 (47 %), 600 (100 %) M⁺

EI-MS (high resolution, PI): ber. m/z = 600.27765

gef. m/z = 600.27872 Δ = 1.7 ppm

EA: ber. C 83.97 H 6.04 N 4.66

gef. C 83.41 H 6.08 N 4.45



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.33-7.21 (4H, arom. H, überlagert), 7.10-6.76 (20H, arom. H, überlagert), 3.79 (s, 6H, Methoxy), 2.31 (s, 6H, Methyl)

¹⁶³ lichtempfindlich

¹⁶⁴ K. Katsuma, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 3, 223

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 156.3 (C-8), 148.5, 147.9 (C-4, C-4'), 144.9 (C-5'), 140.5 (C-5), 133.1 (C-8'), 132.3, 132.2 (C-2, C-2'), 130.0, 127.0, 125.1 (C-6, C-6', C-7'), 121.4, 119.6 (C-3, C-3'), 116.0 (C-1'), 114.9 (C-7), 114.8 (C-1), 88.9, 88.5 (C- α , C- β), 55.5 (C-9), 20.8 (C-9')

***N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N',N'*-di(4-chlorophenyl)-4,4'-tolandiamin 17**

N,N-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethynylphenyl)amin^{34a, 43} (200 mg, 0.61 mmol), *N,N*-Di(4-chlorophenyl)-*N*-(4-iodophenyl)amin **17a** (300 mg, 0.682 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (40 mg, 9 mol %) und Kupfer(I)iodid (4 mg, 3 mol %) werden unter Stickstoff in 12 ml absolutem Diethylamin zusammengegeben und 12 h auf 55 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt, man hydrolysiert mit H₂O, extrahiert die wässrige Phase mit CH₂Cl₂, trocknet über Na₂SO₄ und entfernt das LM im Vakuum. Die Reinigung erfolgt durch mehrfache Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: PE/CH₂Cl₂ 3:1 → PE/CH₂Cl₂, 2:3). Das Produkt wird aus CH₂Cl₂/MeOH umgefällt¹⁵⁴. Man filtriert ab und wäscht mit Hexan.

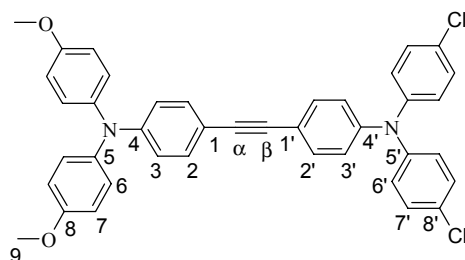
Ausbeute: 228 mg 0.36 mmol 59 % grauer Feststoff

Schmp: 191 °C

C₄₀H₃₀Cl₂N₂O₂ [641.59]

EI-MS (high resolution, PI): ber. m/z = 640.1684

gef. m/z = 640.16817 Δ = 0.3 ppm



¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.35 (AA', 2H, Aminophenyl), 7.26 (AA', 2H, Aminophenyl), 7.24 (AA', 4H, Chlorphenyl), 7.07 (AA', 4H, Methoxyphenyl), 7.02 (BB', 4H, Chlorphenyl), 6.97 (BB', 2H, Aminophenyl), 6.86 (BB', 4H, Methoxyphenyl), 6.80 (BB', 2H, Aminophenyl), 3.78 (s, 6H, Methoxy)

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 156.9 (C-8), 149.1, 147.0 (C-4, C-4'), 146.0 (C-5'), 140.4 (C-5), 132.7, 132.5 (C-2, C-2'), 129.8, 127.6, 126.1 (C-6, C-6', C-7'), 128.8 (C-8'),

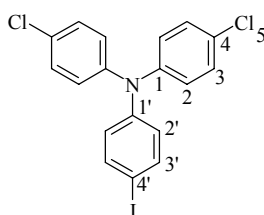
123.4 (C-3'), 119.1 (C-3), 118.3 (C-1'), 115.1 (C-7), 114.1 (C-1), 89.9, 88.1 (C- α , C- β), 55.8 (C-9)

***N,N*-Di(4-chlorphenyl)-*N*-(4-iodphenyl)amin 17a**

[Bis(trifluoracetoxyl)iod]benzol (1.13 g, 2.63 mmol) und Iod (660 mg, 2.60 mmol I₂) werden in 50 ml absolutem Chloroform unter Stickstoff 1 h gerührt. Diese Reaktionsmischung tropft man dann im Dunkeln unter Stickstoff zu einer Lösung von *N,N*-Di(4-chlorphenyl)-*N*-(phenyl)amin¹⁶⁵ (1.50 g, 4.33 mmol) in 40 ml absolutem Chloroform. Man rührt 1 h bei 50 °C. Dann wird mit konzentrierter Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: PE/CH₂Cl₂ 15:1). Man entfernt das LM im Vakuum und trocknet im HV. Das Produkt enthält noch Eduktreste, die sich chromatographisch nicht abtrennen lassen, diese stören jedoch nicht bei der weiteren Umsetzung.

Ausbeute: ca. 80 % farbloser glasartiger Feststoff

C₁₈H₁₂Cl₂IN [440.11]



¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.54 (AA', 2H, H-3', Iodphenyl), 7.22 (AA', 4H, Chlorphenyl), 6.99 (BB', 4H, Chlorphenyl), 6.80 (BB', 2H, H-2', Iodphenyl)

***N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N',N'*-di(4-cyanophenyl)-4,4'-tolandiamin 18**

N,N-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethinylphenyl)amin^{34a, 43} (120 mg, 0.365 mmol), *N,N*-Di(4-cyanophenyl)-*N*-(4-iodophenyl)amin **18a** (150 mg, 0.356 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (25 mg, 10 mol %) und Kupfer(I)iodid (3 mg, 4 mol %) werden unter Stickstoff in 5 ml absolutem Diethylamin zusammengegeben und 3 h auf 55 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt, man hydrolysiert mit H₂O, extrahiert die wässrige Phase mit CH₂Cl₂, trocknet über Na₂SO₄, entfernt

¹⁶⁵ R. F. Nelson, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 3925.

das LM im Vakuum und reinigt durch Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: CH₂Cl₂). Das Produkt wird aus CH₂Cl₂/MeOH umgefällt¹⁵⁴.

Ausbeute: 130 mg 0.21 mmol 59 % gelber Feststoff

Schmp: 117-119 °C

C₄₂H₃₀N₄O₂ [622.72]

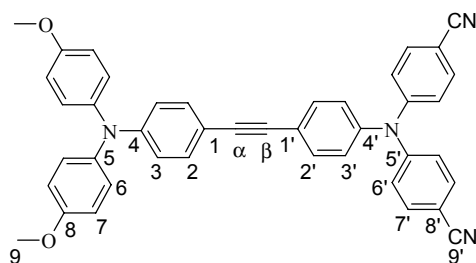
EI-MS: m/z : 624.3 (12 %), 623.3 (48 %), 622.4 (100 %) M⁺

607.4 (12 %) M⁺-CH₃

311.2 (10 %) M²⁺

EI-MS (high resolution, PI): ber. m/z = 622.23905

gef. m/z = 622.236876 Δ = 3.4 ppm



¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.55 (AA', 4H, Cyanophenyl), 7.49 (AA', 2H, Aminophenyl), 7.29 (AA', 2H, Aminophenyl), 7.15-7.04 (10H, arom. H, überlagert), 6.87 (BB', 4H, Methoxyphenyl), 6.80 (BB', 2H, Aminophenyl), 3.79 (s, 6H, Methoxy)

¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.1 (C-8), 150.4 (C-5'), 149.6 (C-4), 145.0 (C-4'), 140.4 (C-5), 133.4, 132.7 (C-2, C-2'), 134.0, 127.7, 123.8 (C-6, C-6', C-7'), 126.6 (C-3'), 121.9 (C-1'), 119.1 (C-3), 119.1 (C-9'), 115.3 (C-7), 113.7 (C-1), 106.7 (C-8'), 91.4 (C-α), 87.6 (C-β), 55.9 (C-9)

***N,N*-Di(4-cyanophenyl)-*N*-(4-iodophenyl)amin 18a**

[Bis(trifluoracetoxyl)-iod]benzol (559 mg, 1.30 mmol) und Iod (304 mg, 1.20 mmol I₂) werden in 20 ml absolutem Chloroform unter Stickstoff 1 h gerührt. Diese Reaktionsmischung tropft man dann im Dunkeln unter Stickstoff zu einer Lösung von *N,N*-Di(4-cyanophenyl)-*N*-(phenyl)amin¹⁶⁶ (700 mg, 2.37 mmol) in 40 ml absolutem Chloroform. Man rührt 1 h bei 50 °C. Dann wird mit konzentrierter Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die

¹⁶⁶ A. P. T. Easson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1029

Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: CH₂Cl₂). Man kristallisiert aus wenig EtOH um.

Ausbeute: 680 mg 1.61 mmol 68 % blaßgelber Feststoff

C₂₀H₁₂IN₃ [421.24]

Schmp: 228 °C

<u>EA</u> :	ber.	C 57.03	H 2.87	N 9.98
	gef.	C 57.02	H 2.94	N 10.02

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.69 (AA', 2H, H-3', Iodphenyl), 7.54 (AA', 4H, Cyanophenyl), 7.11 (BB', 4H, Cyanophenyl), 6.88 (BB', 2H, H-2', Iodphenyl)

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 149.8 (C-1'), 145.0 (C-1), 139.4 (C-3'), 133.7 (C-3), 128.3 (C-2'), 123.3 (C-2), 118.6 (C-5), 106.6 (C-4), 90.3 (C-4')

1,3,5-Tris{4-[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-2,4,6-tris{4-[N,N-di(4-tolyl)amino]phenyl}benzol 20

und

1,2,4-Tris{4-[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-3,5,6-tris{4-[N,N-di(4-tolyl)amino]phenyl}benzol 21

Verbindung **16** (100 mg, 0.17 mmol) wird unter Stickstoff in 5 ml absolutem Methylcyclohexan gelöst und erwärmt. Man gibt bei 60 °C Dicobaltoctacarbonyl (12 mg, 0.04 mmol) zu und erwärmt 3 h unter Rückfluß. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: PE/CH₂Cl₂ 2:1 → CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/MeOH 50:1). Die Rohprodukte werden in wenig Essigsäureethylester aufgenommen und durch Eintropfen in PE ausgefällt.

Ausbeute: 20 mg, 20 % symmetrisches und 60 mg, 60 % unsymmetrisches Trimer

insges. 80 mg 0.044 mmol 80 % farblose Substanzen

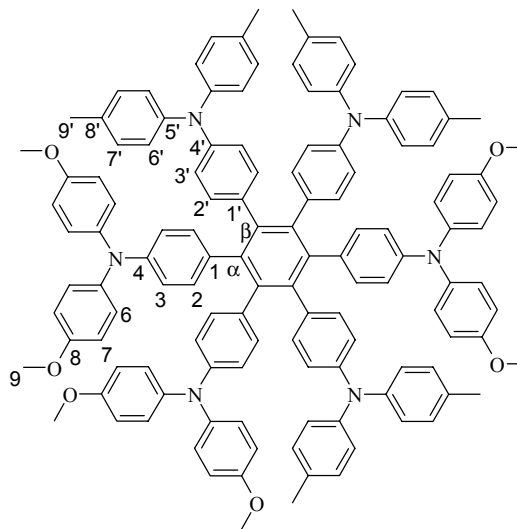
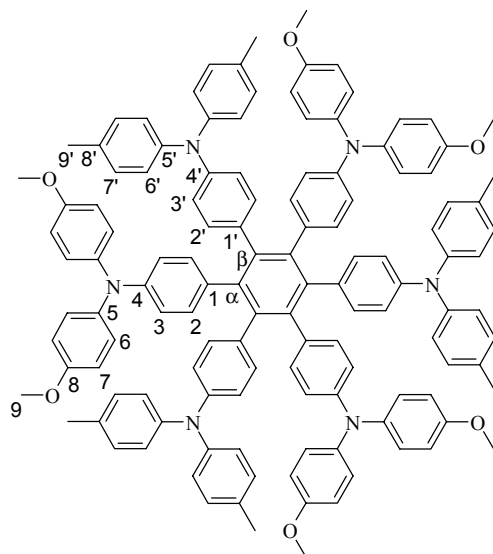
C₁₂₆H₁₀₈N₆O₆ [1802.28]

Beide Isomere zersetzen sich bei ca. 240 °C.

<u>EA</u> (Gemisch):	ber.	C 83.97	H 6.04	N 4.66
	gef.	C 82.28	H 6.19	N 4.46

FAB-MS (high resolution, PI, Gemisch): ber. $m/z = 1800.8330$

gef. $m/z = 1800.8247$ $\Delta = 4.6$ ppm



Symmetrisches Trimer:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.99, 6.84$ (AA', BB', je 12H, Methoxy- oder Methylphenyl), 6.89, 6.76 (AA', BB', je 12H, Methoxy- oder Methylphenyl), 6.72, 6.60 (AA', BB', je 6H, Aminophenyl), 6.67 (AA'-BB', 12H, Aminophenyl), 3.72 (s, 18H, Methoxy), 2.25 (s, 18H, Methyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 155.7$ (C-8), 146.3, 145.7 (C-4, C-4'), 145.9 (C-5'), 141.8 (C-5), 140.60, 140.56 (C- α , C- β), 135.9, 134.5 (C-1, C-1'), 132.8, 132.7 (C-2, C-2'), 132.1 (C-8'), 130.1, 126.0, 124.1 (C-6, C-6', C-7'), 122.6 (C-3'), 120.6 (C-3), 114.9 (C-7), 55.7 (C-9), 20.8 (C-9')

Unsymmetrisches Trimer: Die Numerierung gilt jeweils für alle Methoxyarylaminoarylreste - bzw. für alle Methylarylaminoarylreste, da eine genauere Zuordnung der NMR-Signale nicht als sinnvoll erscheint.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.99, 6.84$ (m, 3 AA', überl., 3 BB', überl., je 4H, Methoxy- oder Methylphenyl), 6.89, 6.76 (m, 3 AA', überl., 3 BB', überl., je 4H, Methoxy- oder Methylphenyl), 6.72, 6.60 (m, 3 AA', überl., 3 BB', überl., je 2H, Aminophenyl), 6.67 (m, 3 AA'-BB', überl., je 4H, Aminophenyl), 3.72 (3 s, überl., je 6H, Methoxy), 2.25 (3 s, überl., je 6H, Methyl)

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 155.77, 155.75 (C-8), 146.29, 146.25, 145.72, 145.67 (C-4, C-4'), 145.9 (C-5'), 141.78, 141.77 (C-5), 140.65, 140.63, 140.59, 140.57, 140.56, 140.51 (C-α, C-β), 135.9, 135.82, 135.81, 134.64, 134.62, 134.5 (C-1, C-1'), 132.8, 132.7, 132.7, 132.7 (C-2, C-2'), 132.15, 132.14 (C-8'), 130.1, 130.1, 126.0, 125.96, 124.10, 124.06 (C-6, C-6', C-7'), 122.6, 122.5 (C-3'), 120.7, 120.6 (C-3), 114.9 (C-7), 55.7 (C-9), 20.8 (C-9')

1,3,5-Tris{4-[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-2,4,6-tris{4-[N,N-di(4-chlorophenyl)-amino]phenyl}benzol 22

und

1,2,4-Tris{4-[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-3,5,6-tris{4-[N,N-di(4-chlorophenyl)-amino]phenyl}benzol 23

Verbindung **17** (100 mg, 0.16 mmol) und Dicobaltoctacarbonyl (12 mg, 0.04 mmol) werden unter Stickstoff in einem Gemisch aus je 3 ml absolutem Dioxan und absolutem *p*-Xylol gelöst und 6 h auf etwa 130 °C erwärmt. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: PE/CH₂Cl₂ 1:3 → CH₂Cl₂). Die Rohprodukte werden aus CH₂Cl₂/PE umgefällt¹⁶¹.

Ausbeute: 20 mg symmetrisches und 60 mg unsymmetrisches Trimer

insges. 80 mg 0.042 mmol 80 % farblose Substanzen

C₁₂₀H₉₀Cl₆N₆O₆ [1924.79]

Schmp.: 255 °C, sym. Trimer

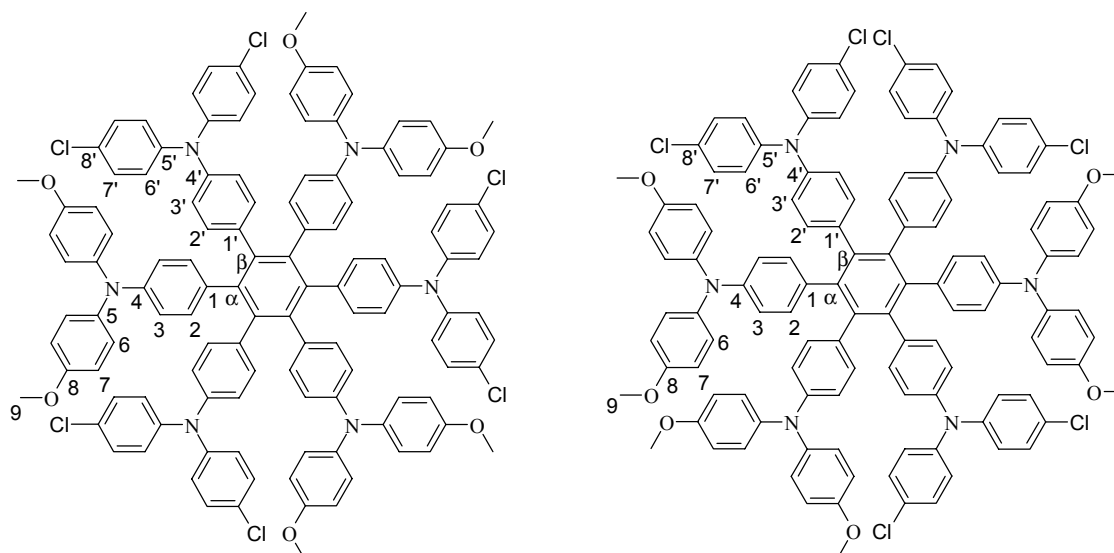
248 °C, unsym. Trimer

EA(Gemisch): ber. C 74.88 H 4.71 N 4.37

gef. C 74.52 H 4.91 N 4.02

FAB-MS (high resolution, PI, Gemisch): ber. m/z = 1920.50525

gef. m/z = 1920.51225 Δ = 3.6 ppm



Symmetrisches Trimer:

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.13 (AA', 12H, Chlorphenyl), 6.92-6.56 (60H, arom. H, überlagert), 3.74 (s, 18H, Methoxy)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CD_2Cl_2): δ = 156.1 (C-8), 146.7, 144.6 (C-4, C-4'), 146.6 (C-5'), 141.7 (C-5), 140.7, 140.4, 137.9 (C- α , C- β , C-1'), 134.1 (C-1), 133.4, 132.7 (C-2, C-2'), 129.6, 126.2, 124.7 (C-6, C-6', C-7'), 127.6 (C-8'), 124.3 (C-3'), 120.6 (C-3), 115.1 (C-7), 55.8 (C-9)

Unsymmetrisches Trimer:

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.17-7.08 (12H, arom. H, überlagert, Chlorphenyl), 6.95-6.56 (60H, arom. H, überlagert), 3.73 (3 s, überl., je 6H, Methoxy)

Eine Zuordnung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale erscheint nicht als sinnvoll, da viele Signale zusammenfallen oder sehr stark verbreitert sind.

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CD_2Cl_2): δ = 155-159, br, 146.62, 146.59, 144.7, 144.7, 144.6, 142-140, br, 138.0, 137.9, 137.9, 137.8, 133.4, 133.4, 129.6, 129.6, 127.7, 172.7, 127.5, 124.7, 124.7, 124.3, 124.3, 120-121, 116-113, br, 55.8

1,3-Di-(4-Nitrophenyl)-2-{4-[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-6-[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]azulen 29

Verbindung **26**^{34a} und $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ (100 mg, 0.260 mmol) werden unter Stickstoff in 5 ml absolutem THF gelöst und 12 h unter Rückfluß erwärmt. Man entfernt das LM im Vakuum und reinigt durch mehrfache Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: PE/ CH_2Cl_2 4:1, \rightarrow PE/ CH_2Cl_2 1:1 \rightarrow PE/ CH_2Cl_2 1:3). Rohausbeute: (80 mg, 0.089 mmol, 40 %). Die Reinheit der

Fraktionen wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt. Als Nebenprodukt können geringe Mengen unsymmetrisches Trimer **28** isoliert werden. Das Produkt wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ umgefällt¹⁶¹.

Ausbeute: 40 mg 0.044 mmol 20 % roter Feststoff

Schmp: bei 226 °C

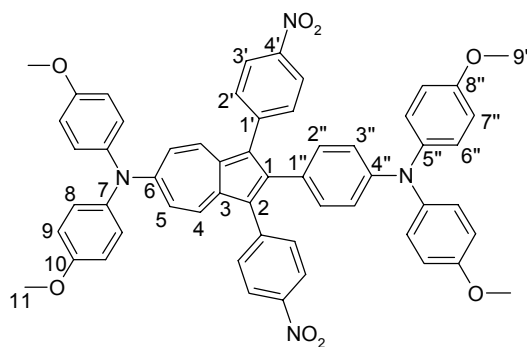
$\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_8$ [900.98]

FD-MS: $m/z = 902$ (60 % M^+) $m/z = 901$ (100 % M^+) $m/z = 451$ (65 % M^{2+})

$m/z = 450.5$ (100 % M^{2+})

FAB-MS (high resolution, PI): ber. $m/z = 900.3159$

gef. $m/z = 900.31798$ $\Delta = 2.3$ ppm



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.16$ und 7.39 (AA', 4H, H-3' und BB', 4H, H-2' Nitrophenyl), 7.91 und 6.80 (AA', 2H, H-4, und BB', 2H, H-5, Azulen), 7.16 und 6.79 (AA', 4H, H-8 und BB', 4H, H-9, Methoxyphenyl), 7.03 - 6.89 (AA'-BB', 8H, H-6'', H-7'', Methoxyphenyl), 6.67 - 6.64 (AA'-BB', 4H, H-2'' und H-3'', Aminophenyl), 3.81 (s, 6H, Methoxy), 3.77 (s, 6H, Methoxy)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.1$ (C-6), 157.8 (C-10), 156.0 (C-8''), 147.5 (C-4''), 145.7 (C-4'), 144.3 (C-7), 142.6 (C-1), 140.4 (C-5''), 139.0 (C-3), 134.3 (C-4), 132.3 (C-1'), 131.8 (C-2'), 131.7 , 119.1 (C-2'', C-3''), 128.2 (C-8), 127.2 (C-2), 126.9 (C-6''), 126.9 (C-1''), 123.2 (C-3'), 117.2 (C-5), 115.3 (C-7''), 114.7 (C-9), 55.52 , 55.46 (C-11, C-9'')

Nebenprodukt unsymmetrisches Trimer **28**:

Ausbeute: 12 mg 8.9 μmol 2 % roter Feststoff

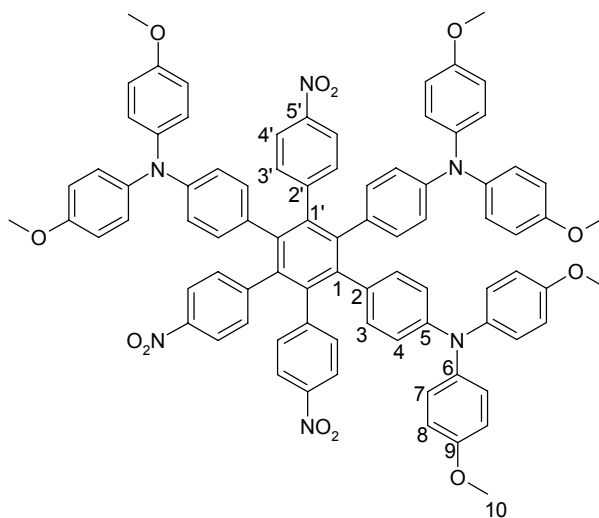
Schmp: 140 °C

$\text{C}_{84}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_{12}$ [1351.48]

FD-MS: m/z : 1352 (26 %), 1351 (49 %), 1350 (100 %) M^+ 575 (13 %) M^{2+}

FAB-MS (high resolution, PI): ber. $m/z = 1350.4739$

gef. $m/z = 1350.47604$ $\Delta = 1.5$ ppm



Die Numerierung gilt jeweils für alle Nitrophenyl- bzw. für alle Arylaminophenylreste, da eine genauere Zuordnung der NMR-Signale nicht als sinnvoll erscheint. Man findet weniger ^{13}C -NMR-Signale als erwartet, da diese teilweise überlagert sind.

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.80, 7.75, 7.74$ (3 AA', 6H, H-4', Nitrophenyl), 6.98 (3 BB', überlagert, 6H, H-3' Nitrophenyl), 6.77-6.72 (10 aromatische Protonen, überlagert), 6.69-6.62 (14 aromatische Protonen, überlagert), 6.55-6.42 (10 aromatische Protonen, überlagert), 6.37 (BB', 2H, Aminophenyl), 3.66 (s, 6H, Methoxy), 3.65 (s, 18H, nicht aufgelöst, Methoxy)

^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 156.2, 156.1$ (C-9), 148.5, 147.9, 147.8 (C-1'), 147.5, 147.1, 146.23, 146.22, 146.0 (C-5, C-5'), 141.9, 141.1, 140.2, 140.1, 139.2, 138.3 (C-1, C-2), 141.27, 141.26, 141.0 (C-6), 132.7, 132.6, 132.5, 132.23, 132.20, 132.1 (C-3, C-3'), 132.0, 131.2 (C-2'), 126.4, 126.2 (C-7), 122.63, 122.62, 122.3 (C-4'), 120.5, 120.3 (C-4), 115.0, 114.8 (C-8), 55.7 (C-10)

1,2,3-Tris-{4-[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]phenyl}-6-[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]azulen 30

Verbindung **3**³⁴ (100 mg, 0.16 mmol) und $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ (37 mg, 0.097 mmol) werden unter Stickstoff in 5 ml absolutem THF gelöst und 12 h unter Rückfluß erwärmt. Man entfernt das LM im Vakuum und reinigt durch Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: CH_2Cl_2). Das Produkt ist in Lösung oxidationsempfindlich. Das Produkt wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ umgefällt¹⁵⁴.

Ausbeute: 30 mg 0.024 mmol 30 % ziegelroter Feststoff

Schmp: 140 °C

C₈₄H₇₂N₄O₈ [1265.52]

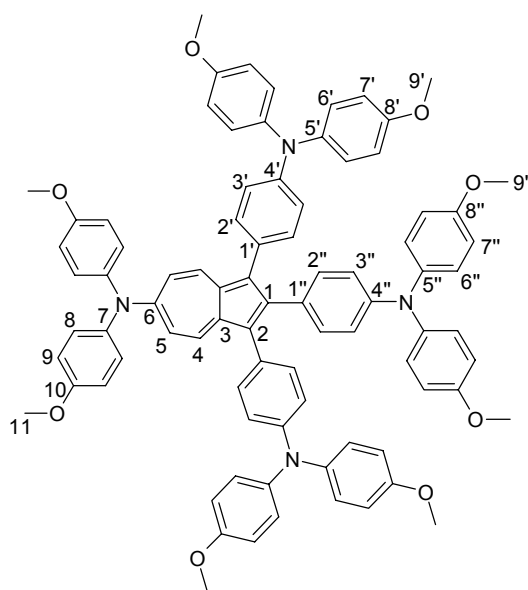
EA: ber. C 79.72 H 5.73 N 4.43

gef. C 78.61 H 5.81 N 4.21

FD-MS: m/z : 1265 (100 %), 1266 (96 %), 1267 (42 %), 1268 (13 %) M⁺

EI-MS (high resolution, PI): ber. m/z = 1264.5350

gef. m/z = 1264.53840 Δ = 2.36 ppm



¹H-NMR (400 MHz, d₈-THF): δ = 7.82 (AA', 2H, H-4, Azulen), 7.13 (AA', 4H), 7.05-6.75 (versch. AA'- und BB'-Multipletts, überlagert, 38H), 6.66 (BB', 2H, Aminophenyl), 6.59 (BB', 2H, H-5, Azulen), 3.77 (s, 6H, Methoxy), 3.74 (s, 6H, Methoxy), 3.74 (s, 12H, Methoxy)

¹³C-NMR (101 MHz, d₈-THF): δ = 158.6 (C-6), 158.3, 156.9 (C-10, C-8''), 156.8 (C-8'), 147.5 (C-4'), 147.4 (C-4''), 143.2 (C-1), 142.0 (C-5'), 141.8 (C-7), 140.9 (C-5''), 134.5 (C-4), 133.3, 130.5, 130.5, 130.2 (C-3, C-2, C-1'', C-1'), 132.6 (C-2''), 132.5 (C-2'), 128.7 (C-8), 127.2 (C-6''), 127.0 (C-6'), 121.0 (C-3'), 119.9 (C-3''), 116.3 (C-5), 115.6 (C-7''), 115.2 (C-7'), 115.2 (C-9), 55.5, 55.4, 55.4 (C-9', C-9'', C-11)

***N,N,N',N'*-Tetraphenyl-4,4'-tolandiamin 31**

p-Dibromtolan¹⁶⁷ (100 mg, 0.30 mmol), *N,N*-Diphenylamin (112 mg, 0.66 mmol), NaO^tBu (100 mg, 1.04 mmol), Tris-*o*-tolylphosphin (30 mg, 16.5 mol %) und Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (25 mg, 4 mol %) werden unter Stickstoff in 5 ml absolutem *p*-Xylol 5 h auf 90-100 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: PE/CH₂Cl₂ 8:1). Das Produkt ist in Lösung oxidationsempfindlich. Das Produkt wird aus CH₂Cl₂/MeOH umgefällt¹⁵⁴.

Ausbeute: 59 mg 0.12 mmol 39 % oranger Feststoff

C₃₈H₂₈N₂ [512.65]

Schmp: 221-225 °C

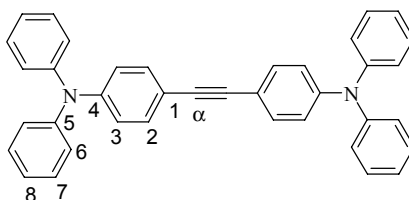
EA: ber. C 89.03 H 5.51 N 4.46

gef. C 87.75 H 5.70 N 5.02

EI-MS: 514 (14 %), 513 (42 %), 512 (100 %), M⁺
256 (18 %), M²⁺

EI-MS (high resolution, PI): ber. m/z = 512.225249

gef. m/z = 512.22480 Δ = 0.9 ppm



¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.35 und 6.98 (AA', 4H, H-2 und BB', 4H, H-3), 7.29 (m, 8H, H-7), 7.10 (m, 12H, H-6 und H-8)

¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 148.2 (C-4), 147.7 (C-5), 132.7 (C-2), 129.8 (C-7), 125.4 (C-6), 124.0, 122.7, (C-8, C-3), 116.8 (C-1), 89.1 (C-α)

¹⁶⁷ E. M. Vernigor, V.K. ShalaeV, E.A. Luk'yanets *J.Org.Chem.USSR (Engl.Transl.)*, 17, 2, **1981**, 317.

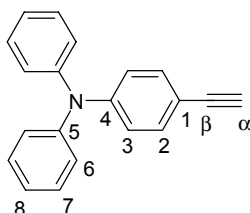
***N,N*-Diphenyl-*N*-(4-ethinylphenyl)amin¹⁶⁸**

CAS-Nummer: 205877-26-5

N,N-Diphenyl-*N*-(4-trimethylsilylethynylphenyl)amin (850 mg, 2.49 mmol) wird unter Stickstoff in 400 ml absolutem Methanol gelöst. Man gibt Kaliumcarbonat (414 mg, 3.0 mmol) zu und rührt bei RT 12 h. Man entfernt das LM im Vakuum und reinigt durch Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: PE). Das anfangs zähflüssige Produkt wird nach längerem Trocknen im HV fest.

Ausbeute: 560 mg 2.08 mmol 84 % gelber Feststoff

C₂₀H₁₅N [269.35]



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 (m, 2H, AA'), 7.30-7.22 (m, 4H, Phenyl), 7.12-7.01 (m, 6H, Phenyl), 6.96 (m, 2H, BB'), 3.03 (s, 1H, Ethinyl)

¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 148.4 (C-4), 147.2 (C-5), 133.1 (C-2), 129.5 (C-7), 125.1 (C-6), 123.7, 122.1 (C-8, C-3), 114.8 (C-1), 84.0 (C- β), 76.2 (C- α)

***N,N*-Diphenyl-*N*-(4-trimethylsilylethynylphenyl)amin^{168b}**

CAS-Nummer: 205877-25-4

N,N-Diphenyl-*N*-(4-iodophenyl)amin¹⁶⁹ (1.00 g, 2.69 mmol), Trimethylsilylacetylen (356 mg, 3.61 mmol, 0.50 ml), PdCl₂(PPh₃)₂ (70 mg, 3.7 mol %) und Kupfer(I)iodid (12 mg, 2.3 mol %) werden in 20 ml absolutem Diethylamin unter Stickstoff zusammengegeben und ca. 4 h auf 55 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: PE).

Ausbeute: 850 mg 2.49 mmol 93 % oranges Öl

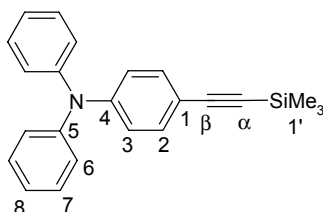
C₂₃H₂₃NSi [341.53]

¹⁶⁸ a) S. C. Suh, M. C. Suh, S. C. Shim, **1999**; 200(9); 1991.

b) Erwähnt in folgendem Patent: F. Wuerthner, H.-W. Schmidt, F. Haubner DE 1996-19643097.

¹⁶⁹ R. G. R. Bacon, S. D. Hamilton *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1972**, 2391.

<u>EA</u> :	ber.	C 80.89	H 6.79	N 4.10
	gef.	C 80.82	H 6.88	N 4.04



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 (m, 2H, AA'), 7.30-7.20 (m, 4H, Phenyl), 7.13-7.00 (m, 6H, Phenyl), 6.97 (m, 2H, BB'), 3.03 (s, 9H, Methyl)

¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 148.9 (C-4), 147.1 (C-5), 132.9 (C-2), 129.3 (C-7), 124.9 (C-6), 123.4, 122.1 (C-8, C-3), 115.9 (C-1), 105.3, 93.0 (C- α , C- β), 0.0 (C-1')

Bis[4(*N,N*-diphenylamino)phenyl]butadiin **32**

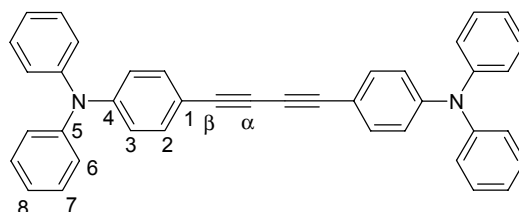
N,N-Diphenyl-*N*-(4-tributylstannylethynylphenyl)amin **32a** (189 mg, 0.338 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (10 mg, 2.5 mol %) werden unter Stickstoff in 4 ml absolutem Nitrobenzol 5 h auf 90-100 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: PE/CH₂Cl₂ 3:1). Das Produkt wird aus CH₂Cl₂/Hexan umgefällt¹⁷⁰.

Ausbeute: 65 mg 0.12 mmol 72 % gelber Feststoff

C₄₀H₂₈N₂ [536.67]

Schmp: 244-247 °C

<u>EA</u> :	ber.	C 89.52	H 5.26	N 5.22
	gef.	C 88.99	H 5.39	N 5.21



¹⁷⁰ Hierzu wird das Produkt in CH₂Cl₂/Hexan gelöst, man entfernt CH₂Cl₂ im Vakuum, wobei das Produkt ausfällt.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.34 (m, 4H, AA'), 7.33-7.23 (m, 8H, Phenyl), 7.14-7.03 (m, 12H, Phenyl), 6.95 (m, 4H, BB').

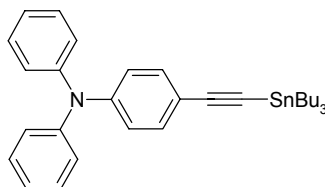
¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 148.6 (C-4), 146.9 (C-5), 133.4 (C-2), 129.5 (C-7), 125.4 (C-6), 124.0, 121.6, (C-8, C-3), 114.2 (C-1), 82.0, 73.5 (C- α , C- β)

***N,N*-Diphenyl-*N*-(4-tributylstannylethynylphenyl)amin 32a**

N,N-Diphenyl-*N*-(4-ethynylphenyl)amin (150 mg, 0.557 mmol) wird unter Stickstoff in 4 ml absolutem Ether gelöst. Es wird bei -78 °C eine 1.6 molare Lösung von *n*-BuLi in Hexan (0.40 ml, 0.64 mmol) zugetropft. Man rührt 30 min bei etwa -50 °C. Dann tropft man bei -78 °C Bu₃SnCl (218 mg, 0.18 ml, 0.67 mmol) zu. Nach weiteren 30 min erwärmt man auf RT, hydrolysiert mit H₂O, trennt die Phasen, trocknet die organische Phase über Na₂SO₄, entfernt das LM im Vakuum und trocknet im HV. Auf weitere Reinigung wird verzichtet, da sich vergleichbare (Bu)₃Sn-Verbindungen beim Chromatographieren zersetzen.

Ausbeute: 195 mg 0.35 mmol 63 % gelbes Öl

C₃₂H₄₁NSn [558.37]



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.30 (m, 2H, AA'), 7.36-7.20 (m, 4H, Phenyl), 7.12-6.94 (m, 6H, Phenyl), 6.95 (m, 2H, BB'), 1.60 (m, 6H, Methylen), 1.36 (m, 6H, Methylen), 1.04 (m, 6H, H-1', Methylen), 0.91 (m, 9H, Methyl)

***N,N,N',N'*-Tetraphenyl-3,4'-tolandiamin 33**

N,N-Diphenyl-3-brom-4'-tolanamin **33a** (221 mg, 0.521 mmol), *N,N*-Diphenylamin (102 mg, 0.603 mmol), NaO^tBu (100 mg, 1.04 mmol), Tris-*o*-tolylphosphin (30 mg, 19 mol %) und Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (25 mg, 4.6 mol %) werden unter Stickstoff in 5ml absolutem *p*-Xylol 5 h auf 90-100 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Man löst in PE/CH₂Cl₂ 1:1 und saugt über Kieselgel ab. Die weitere Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie (LM-Gradient:

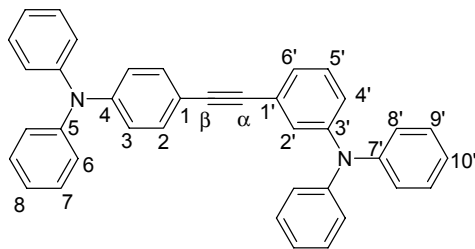
Laufmittel zunächst PE, dann PE/CH₂Cl₂ 10:1). Das Produkt wird mehrfach aus CH₂Cl₂/MeOH umgefällt¹⁵⁴.

Ausbeute: 61 mg 0.12 mmol 23 % farbloser Feststoff

C₃₈H₂₈N₂ [512.65]

EI-MS (high resolution, PI): ber. m/z = 512.225249

gef. m/z = 512.22419 Δ = 2.1 ppm



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 (AA', 2H), 7.30-6.99 (24H, mehrere Multipletts, überlagert), 6.97 (BB', 2H).

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 147.9, 147.6 (C-4, C-3'), 147.6, 147.2 (C-5, C-7'), 132.5 (C-2), 129.2, 126.5, 125.7, 123.8 (C-6', C-5', C-4', C-2'), 129.4, 129.3 (C-7, C-9'), 125.0, 124.4 (C-6, C-8'), 124.5 (C-1'), 123.5, 123.0, 122.3 (C-8, C-3, C-10'), 116.0 (C-1), 89.7, 88.5 (C-α, C-β)

***N,N*-Diphenyl-3-brom-4'-tolanamin 33a**

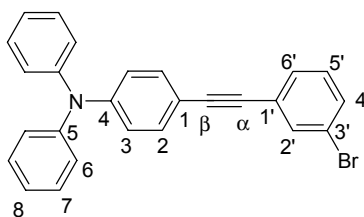
N,N-Diphenyl-*N*-(4-ethinylphenyl)amin (213 mg, 0.791 mmol), 3-Iod-brombenzol (260 mg, 0.91 mmol, 0.12 ml), PdCl₂(PPh₃)₂ (27 mg, 4.9 mol %) und Kupfer(I)iodid (4 mg, 2.7 mol %) werden in 10 ml absolutem Diethylamin unter Stickstoff zusammengegeben und ca. 5 h auf 55 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie (Laufmittel: PE).

C₂₆H₁₈BrN [424.34]

Ausbeute: 250 mg 0.59 mmol 74 % farbloses Wachs

EA: ber. C 73.59 H 4.28 N 3.30

gef. C 73.75 H 4.60 N 3.15



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.65 (m, 1H, H-2', *m*-Bromphenyl), 7.44 (m, 1H, *m*-Bromphenyl), 7.41 (m, 1H, *m*-Bromphenyl), 7.35 (AA', 2H), 7.32-7.23 (m, 4H, Phenyl), 7.19 (m, 1H, *m*-Bromphenyl), 7.14-7.03 (m, 6H, Phenyl), 7.00 (BB', 2H)

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 148.3 (C-4), 147.1 (C-5), 134.2 (C-2'), 132.7 (C-2), 131.0, 130.0, 129.8 (C-6', C-5', C-4'), 129.5 (C-7), 125.7 (C-1'), 125.1 (C-6), 123.7, 122.1 (C-8, C-3), 122.2 (C-3'), 115.4 (C-1), 91.2, 87.1 (C- α , C- β)

4,9,14-Tris-[*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino]truxenon 35

N,N-Di(4-methoxyphenyl)amin (130 mg, 0,567 mmol), Tribromtruxenon^{34a, 43} (100 mg, 0.161 mmol), NaO^tBu (80 mg, 0.83 mmol), Tris-*o*-tolylphosphin (24 mg, 16.5 mol %) und Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (21 mg, 4 mol %) werden unter Stickstoff in 5 ml absolutem Benzonitril 12 h auf 90-100 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch mehrfache Flashchromatographie an Kieselgel (LM-Gradient: PE/CH₂Cl₂ 1:1 → CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/MeOH 98:2). Rohausbeute nach dem ersten Chromatographieren: 105 mg, 0.099 mmol, 61 %. Das Produkt ist in Lösung oxidationsempfindlich. Das Produkt wird aus CH₂Cl₂/MeOH umgefällt¹⁵⁴.

Ausbeute: 22 mg 0.021 mmol 13 % roter Feststoff

C₆₉H₅₁N₃O₉ [1066.18]

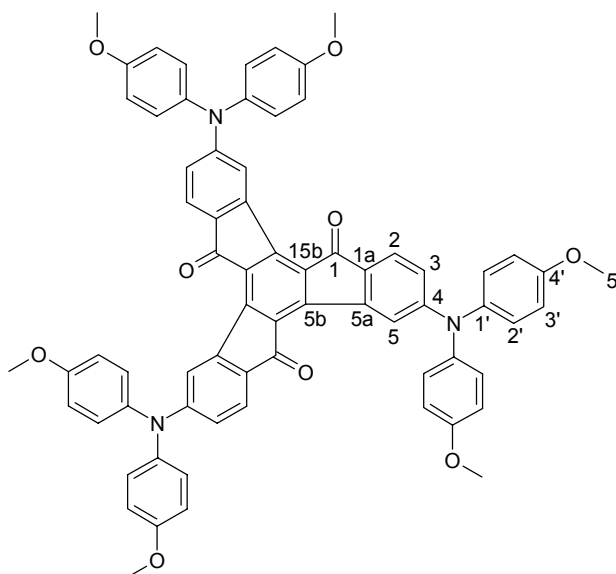
Schmp: 205 °C

EA: ber. C 77.73 H 4.82 N 3.94

gef. C 76.42 H 4.85 N 3.72

EI-MS (high resolution, PI): ber. *m/z* = 1065.36255

gef. *m/z* = 1065.36394 Δ = 1.3 ppm



¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.81 (d, 3H, H-5, $J_{5,3}$ = 2.2 Hz), 7.43 (d, 3H, H-2 $J_{2,3}$ = 8.4 Hz), 7.19 (AA', 12H, Methoxyphenyl), 6.95 (BB', 12H, Methoxyphenyl), 6.73 (dd, 3H, H-3, $J_{3,2}$ = 8.4 Hz, $J_{3,5}$ = 2.2 Hz), 3.83 (s, 18H, Methoxy)

¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 189.7 (C-1), 157.7 (C-4'), 155.2 (C-4), 145.3, 144.0 (C-5a, C-5b), 139.9 (C-1'), 131.7, 127.8 (C-1a, C-15b), 128.3 (C-2'), $\delta_{5,3,2}$ = 125.4, 119.5, 117.9 (C-5, C-3, C-2), 115.4 (C-3'), 55.9 (C-5')

4,9,14-Tris-[1-Aza-15-krone-5]truxenon 36

1-Aza-15-krone-5-Kronenether (180 mg, 0,821 mmol), Tribromtruxenon^{34a, 43} (100 mg, 0.161 mmol), NaO^tBu (80 mg, 0.83 mmol), Tris-*o*-tolylphosphin (24 mg, 16.5 mol %) und Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (21 mg, 4 mol %) werden unter Stickstoff in 5 ml absolutem Benzonitril 12 h auf 90-100 °C erwärmt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch mehrfache Flashchromatographie (LM-Gradient: CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/MeOH 98:2). Das Produkt ist in Lösung oxidationsempfindlich. Das Produkt wird aus CH₂Cl₂/Hexan umgefällt.

Ausbeute: 30 mg 0.029 mmol 18 % roter Feststoff

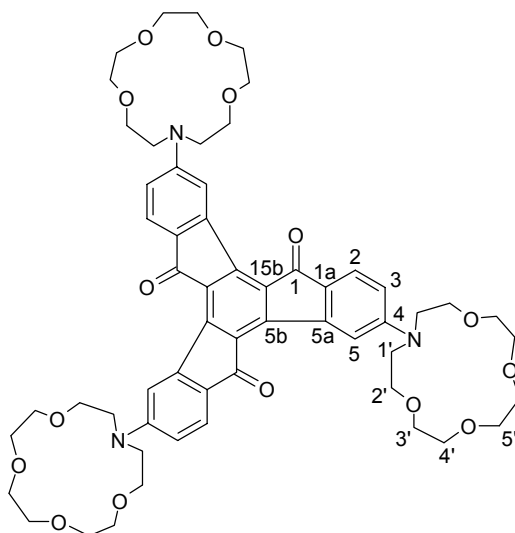
C₅₇H₆₉N₃O₁₅ [1036.18]

Schmp: 130-134 °C

FD-MS: m/z : 1035.3 (4 %) M⁺

EI-MS (high resolution, PI): ber. m/z = 1035.47258

gef. m/z = 1035.4729 Δ = 0.2 ppm



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.74 (d, 3H, H-5, $J_{5,3} = 2.3$ Hz), 7.52 (d, 3H, H-2, $J_{2,3} = 8.6$ Hz), 6.61 (dd, 3H, H-3, $J_{3,2} = 8.6$ Hz, $J_{3,5} = 2.3$ Hz), 3.96 (m, 12H, H-1'), 3.70 (m, 48H, H-2'-H-5')

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 190.3 (C-1), δ_4 = 153.2 (C-4), 145.0, 144.4 (C-5a, C-5b), 131.9, 124.4 (C-1a, C-15b), 125.7, 112.3, 111.4 (C-5, C-3, C-2), 71.4, 70.4, 70.1, 68.4, 53.6 (C-1' bis C-5')

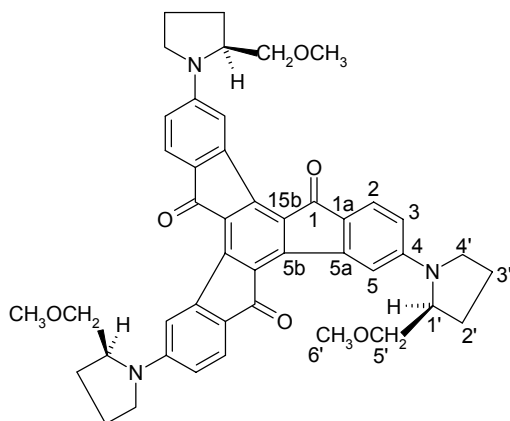
4,9,14-Tris-[N-(S)-(+)-2-(Methoxymethyl)-pyrrolidino]truxenon 37

(S)-(+)-2-(Methoxymethyl)-pyrrolidin (500 mg, 4.34 mmol), Tribromtruxenon^{34a, 43} (621 mg, 1.00 mmol), NaO^tBu (500 mg, 5.20 mmol), Tris-*o*-tolylphosphin (140 mg, 16.5 mol %) und $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (120 mg, 4 mol %) werden unter Stickstoff in 10 ml absolutem Benzonitril 12 h bei 90-100 °C gerührt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch mehrfache Flashchromatographie (LM-Gradient: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 98:2). Das Produkt ist in Lösung oxidationsempfindlich. Das Produkt wird aus CH_2Cl_2 /Hexan umgefällt.

Ausbeute: 120 mg, 0.166 mmol 17 % roter Feststoff

$\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_6$ [724.05]

Schmp: >365 °C



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.54 (d, 3H, H-5, $J_{5,3} = 2.0$ Hz), 7.43 (d, 3H, H-2, $J_{2,3} = 8.5$ Hz), 6.43 (dd, 3H, H-3, $J_{3,2} = 8.5$ Hz, $J_{3,5} = 2.0$ Hz), 4.07 (m, br., 3H, H-1'), 3.59 (m, 6H), 3.44 (s, 9H, H-6'), 3.35 (m, 6H), 2.20-1.98 (m, 12H, überlagert)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 190.1 (C-1), 152.3 (C-4), 144.8, 144.5 (C-5a, C-5b), 131.9, 124.4 (C-1a, C-15b), 125.5, 112.5, 112.2 (C-5, C-3, C-2), 72.1 (C-5'), 59.3 (C-6'), 58.4 (C-1'), 48.8 (C-4'), 28.7, 23.1 (C-3', C-2')

4,9,14-Tris-[*o*-kresolo]truxenon 40

o-Kresol (0.08 mg, 0.08 ml, 0.78 mmol), Tribromtruxenon^{34a, 43} (120 mg, 0.19 mmol), $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+[\text{PF}_6]^-$ (210 mg, 0.53 mmol) und Cs_2CO_3 (326 mg, 1.00 mol) werden unter Stickstoff in 4 ml absolutem Benzonitril 3 d bei etwa 130 °C gerührt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit CH_2Cl_2 ausgewaschen. Die erhaltene Lösung wird über Kieselgel abgesaugt. Man entfernt das LM im Vakuum und reinigt durch Flashchromatographie (LM-Gradient: PE/ CH_2Cl_2 1:1 \rightarrow CH_2Cl_2). Das Produkt wird aus CH_2Cl_2 /Hexan umgefällt. Das Produkt ist schlecht löslich (ca. 3 mg in 1 ml CH_2Cl_2).

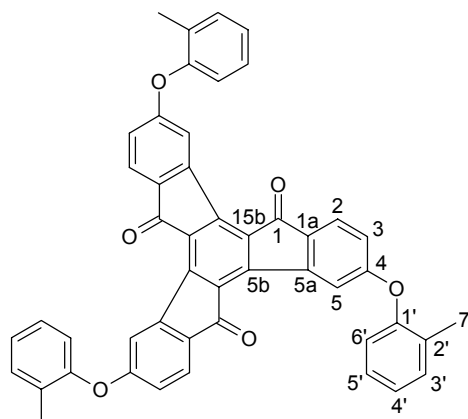
Ausbeute: 7 mg 9.96 μmol 5 % gelber Feststoff

$\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{O}_6$ [702.76]

Schmp: 290 °C

EI-MS: 703 (24 %), 702 (43 %), M^+ ,

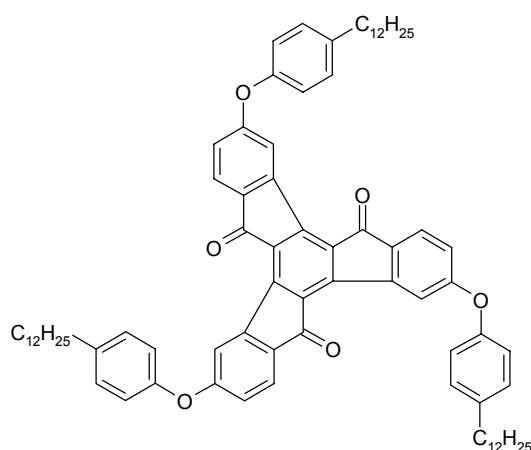
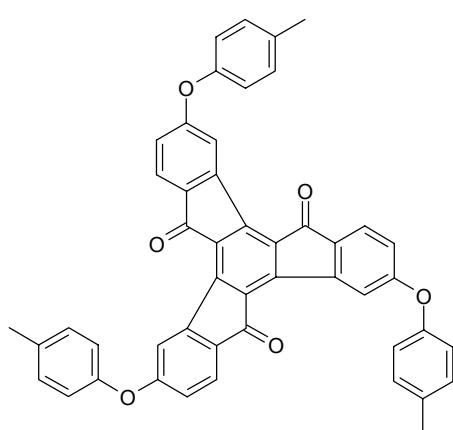
weitere Peaks > 150 bei: 596 (16 %), 490 (16 %), 351 (11 %)



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.82 (dd, 3H, H-5, $J_{5,3} = 2.3$ Hz, $J_{5,2} = 0.45$ Hz), 7.70 (dd, 3H, H-2, $J_{2,3} = 8.3$ Hz, $J_{2,5} = 0.45$ Hz), 7.4-7.2 (m, 9H, *o*-Kresol), 7.15-7.1 (m, 3H, *o*-Kresol), 6.94 (dd, 3H, H-3, $J_{3,2} = 8.3$ Hz, $J_{3,5} = 2.3$ Hz), 2.27 (s, 9H, Methyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 190.6 (C-1), 164.7 (C-4), 153.4 (C-1'), 146.1, 144.5 (C-5a, C-5b), 132.1 (C-3'), 131.3, 131.0, 130.5 (C-1a, C-15b, C-2'), 127.9, 126.1, 125.9, 121.4, 118.9, 117.0 (C-5, C-3, C-2, C-6', C-5', C-4'), 16.3 (C-7)

Nach der gleichen Synthesevorschrift konnte auch *p*-Kresol in etwa 7 % Ausbeute und *p*-Dodecylphenol (Isomerengemisch mit verschiedenen Dodecylketten) in etwa 20 % Ausbeute mit Tribromtruxenon zu den in herkömmlichen Solventien schwerlöslichen Verbindungen **39** und **38** gekuppelt werden.



4,9,14-Tris-[*p*-Thiokresolo]truxenon 41

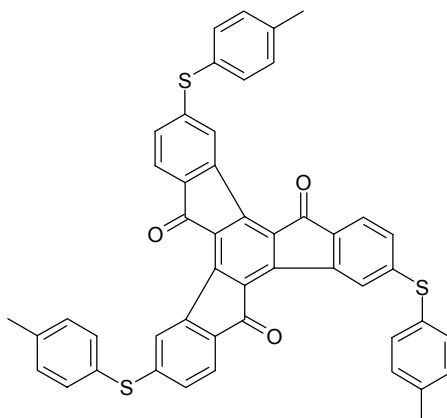
p-Thiokresol (200 mg, 1.61 mmol), Tribromtruxenon^{34a, 43} (150 mg, 0.24 mmol), [Cu(MeCN)₄]⁺[PF₆]⁻ (400 mg, 1.01 mmol) und Cs₂CO₃ (500 mg, 1.53 mol) werden unter Stickstoff in 4 ml absolutem Benzonitril 3 d bei etwa 110 °C gerührt. Das LM wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit CH₂Cl₂ ausgewaschen. Die erhaltene Lösung wird über Kieselgel abgesaugt. Man entfernt das LM im Vakuum und trocknet im HV. Im orangen Rohprodukt (ca. 2 mg) konnten die ein- zwei- und dreifach substituierten Truxenonverbindungen durch Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

C₄₈H₃₀O₃S₃ [750.94]

FD-MS: 751 (1.3 %) C₄₈H₃₀O₃S₃

711 (5 %), 710 (13 %), 709 (29 %), 708 (10 %), 707 (24 %), C₄₁H₂₃BrO₃S₂

667 (56 %), 666 (31 %), 665 (100 %), 664 (15 %), 663 (43 %), C₃₄H₁₆Br₂O₃S



13.4 Daten aus den Röntgenstrukturanalysen

Röntgenstruktur von 7

300 mg von Verbindung **7** werden in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit einem Überschuß SbCl_5 oxidiert. Es bildet sich ein blauer Niederschlag von 7^{2+} , der abfiltriert und mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen wird. Dieser Niederschlag wird zu einer Lösung von **7** (300 mg) in CH_2Cl_2 gegeben und etwa 15 min gerührt. Nach dem Entfernen des LM erhält man $7^+[\text{SbCl}_6]^-$ als grün-blauen Feststoff. Von $7^+[\text{SbCl}_6]^-$ wurde aus THF durch Eindampfen bei RT ein Kristall gezüchtet, der eine Röntgenstrukturmessung ermöglicht.

Datensammlung auf einem Nonius-Einkristalldiffraktometer (IPDS-Flächenzähler) mit monochromatischer (Graphit) $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$); Temperatur 173(1) K; monoklin, Raumgruppe C 2/c; Dimensionen der Elementarzelle: $a = 22.713(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $b = 17.6662(10) \text{ \AA}$, $\beta = 111.431(10)^\circ$, $c = 18.0240(17) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$; $Z = 4$ bezogen auf $(2 \text{ C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}, 2 \text{ SbCl}_6)$; berechnete Dichte: 1.545 g/cm^3 ; Kristalle: schwarze abgeflachte Stäbchen; $(0.63 \times 0.13 \times 0.07 \text{ mm})$; Scanbereich: $1.93^\circ < \theta < 25.75^\circ$; Anzahl der gesammelten Reflexe: 32276, davon unabhängig: 6418, beobachtete Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$ 2756; Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELXS97) und gegen F^2 verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen nach dem Reitermodell mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. GOF für F^2 : 0.933, $R1 = 0.0353$ für $I > 4\sigma(I)$, $wR2 = 0.09$; $R1 = 0.0635$ für alle Reflexe, $wR2 = 0.10$; min/max-Restelektronendichte: $-0.694/0.738 \text{ e\AA}^{-3}$, Absorptionskorrektur: numerisch.

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $7^+[\text{SbCl}_6]^-$.

$U(\text{eq})$ ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	2575(1)	-4067(1)	10019(2)	35(1)
C(1)	3111(2)	-4470(2)	10552(2)	37(1)
C(2)	3718(2)	-4255(2)	10647(2)	46(1)
C(3)	4222(2)	-4668(3)	11170(3)	61(2)
C(4)	4116(3)	-5281(2)	11571(3)	63(2)
C(5)	3517(3)	-5487(2)	11469(2)	61(2)

C(6)	3005(2)	-5089(2)	10960(2)	47(1)
C(7)	2067(2)	-4514(2)	9477(2)	35(1)
C(8)	2182(2)	-4965(2)	8918(2)	38(1)
C(9)	1697(2)	-5411(2)	8418(2)	46(1)
C(10)	1114(2)	-5417(2)	8483(2)	53(1)
C(11)	1014(2)	-4975(2)	9057(3)	61(2)
C(12)	1487(2)	-4515(2)	9552(2)	51(1)
C(13)	2538(2)	-3295(2)	10010(2)	31(1)
C(14)	2114(2)	-2909(2)	9343(2)	35(1)
C(15)	2075(2)	-2141(2)	9332(2)	34(1)
N(2)	1631(1)	-2500(2)	5748(2)	35(1)
C(16)	1404(2)	-3204(2)	5938(2)	36(1)
C(17)	776(2)	-3389(2)	5563(3)	55(1)
C(18)	560(2)	-4078(3)	5723(3)	77(2)
C(19)	969(3)	-4565(3)	6258(3)	73(2)
C(20)	1590(2)	-4377(2)	6631(3)	63(2)
C(21)	1815(2)	-3697(2)	6475(2)	48(1)
C(22)	1430(2)	-1811(2)	6003(2)	36(1)
C(23)	1083(2)	-1284(2)	5465(2)	58(2)
C(24)	908(2)	-619(2)	5723(3)	67(2)
C(25)	1087(2)	-475(2)	6520(3)	62(2)
C(26)	1435(3)	-999(3)	7061(3)	73(2)
C(27)	1608(2)	-1671(2)	6806(2)	61(1)
C(28)	2057(1)	-2500(2)	5378(2)	32(1)
C(29)	2176(2)	-3165(2)	5015(2)	38(1)
C(30)	2607(2)	-3163(2)	4661(2)	37(1)
O(1)	0	-3578(13)	7500	374(11)
C(31)	547(6)	-3046(7)	7672(7)	202(5)
C(32)	343(6)	-2271(8)	7528(10)	250(7)
Sb(1)	3895(1)	-2497(1)	8450(1)	34(1)
Cl(1)	4225(1)	-2468(1)	9855(1)	60(1)
Cl(2)	4646(1)	-3446(1)	8531(1)	63(1)
Cl(3)	3537(1)	-2493(1)	7060(1)	63(1)

Cl(4)	3146(1)	-1540(1)	8394(1)	56(1)
Cl(5)	4646(1)	-1552(1)	8493(1)	51(1)
Cl(6)	3149(1)	-3453(1)	8408(1)	49(1)

Röntgenstruktur von 13

Es konnte ein Kristall aus einer Methylenchlorid/Methanol-Mischung durch Eindampfen bei RT gezüchtet werden, der eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichte.

Datensammlung auf einem Nonius-Einkristalldiffraktometer (CCD-Flächenzähler) mit monochromatischer (Graphit) $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$); Temperatur 173(2) K; tetragonal, Raumgruppe $I4_1/a$; Dimensionen der Elementarzelle: $a = 21.323(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $b = 21.323(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, $c = 15.947(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$; $Z = 4$ bezogen auf $\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_8\text{P}$; berechnete Dichte: 1.303 g/cm^3 ; Kristalle: braune Prismen; $(0.35 \times 0.35 \times 0.25 \text{ mm})$; Scanbereich: $2.49^\circ < \theta < 23.09^\circ$; Anzahl der gesammelten Reflexe: 4271, davon unabhängig: 2402, GOF für F^2 : 1.347, $R1 = 0.0833$ für $I > 4\sigma(I)$, $wR2 = 0.2005$ $R1 = 0.1266$ für alle Reflexe, $wR2 = 0.2260$; min/max-Restelektronendichte: $-0.277/0.278 \text{ e\AA}^{-3}$, Absorptionskorrektur: numerisch.

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 13.

$U(\text{eq})$ ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors definiert.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	5000	7500	1250	66(1)
N(1)	6017(2)	5316(2)	-665(2)	79(1)
F(1)	4530(9)	3076(11)	-4618(9)	454(10)
B(1)	5000	2500	-4860(30)	720(20)
F(2)	4840(20)	1863(16)	-5383(17)	835(19)
C(10)	5292(2)	6876(2)	620(2)	68(1)
C(11)	5102(2)	6730(2)	-192(2)	75(1)
C(12)	5338(2)	6223(2)	-618(2)	74(1)
C(13)	5778(2)	5827(2)	-241(2)	69(1)
C(14)	5967(2)	5957(2)	580(2)	71(1)
C(15)	5739(2)	6460(2)	995(3)	71(1)
C(20)	5891(2)	5203(2)	-1539(2)	76(1)
C(21)	5497(2)	4728(2)	-1761(3)	86(1)

C(22)	5404(3)	4572(3)	-2596(4)	107(2)
C(23)	5697(3)	4889(4)	-3187(4)	110(2)
O(23)	5634(3)	4749(3)	-4020(3)	167(2)
C(23A)	5856(10)	5121(10)	-4637(11)	197(6)
C(23B)	5296(7)	4232(8)	-4304(7)	197(6)
C(24)	6094(4)	5375(4)	-2998(4)	144(3)
C(25)	6196(3)	5540(3)	-2146(3)	123(2)
C(30)	6426(2)	4877(2)	-269(2)	76(1)
C(31)	7046(3)	4829(3)	-498(3)	94(1)
C(32)	7430(3)	4374(3)	-142(3)	107(2)
C(33)	7199(3)	3968(3)	432(3)	100(2)
O(33)	7540(3)	3504(2)	839(3)	144(2)
C(33A)	8130(4)	3299(4)	463(5)	146(3)
C(34)	6588(4)	4009(3)	665(3)	108(2)
C(35)	6188(3)	4461(2)	304(3)	96(2)

Röntgenstruktur von **29**

Von **29** wurde aus einem Benzol/Ethylacetat-Gemisch (übersättigte Lösung von **29** mit Bodensatz) in einem verschlossenen Glasrohr, dessen unteres Ende auf ca. 45 °C erwärmt wurde, ein Kristall gezüchtet, der eine Röntgenstrukturmessung ermöglichte.

Datensammlung auf einem Nonius-Einkristalldiffraktometer (CCD-Flächenzähler) mit monochromatischer (Graphit) MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); Temperatur 173(2) K; triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, Dimensionen der Elementarzelle: $a = 9.1109(18)$ Å, $\alpha = 94.73(3)^\circ$, $b = 13.251(3)$ Å, $\beta = 91.49(3)^\circ$, $c = 21.448(4)$ Å, $\gamma = 104.01(3)^\circ$; $Z = 2$ bezogen auf C₆₀H₅₂N₄O₁₀; berechnete Dichte: 1.313 g/cm³; Kristallgröße: (0.3 × 0.3 × 0.3 mm); Scanbereich: $2.54^\circ < \theta < 23.73^\circ$; Anzahl der gesammelten Reflexe: 7783, davon unabhängig: 7560, GOF für F²: 1.022, R1 = 0.0737 für I > 2 σ (I), wR2 = 0.1574; R1 = 0.2374 für alle Reflexe, wR2 = 0.2339; min/max- wR2 = 0.10; min/max-Restelektronendichte: -0.694/0.738 eÅ⁻³, Absorptionskorrektur: numerisch. Restelektronendichte: -0.598/1.072 eÅ⁻³.

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **29**.

U(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
C(10)	6945(7)	3971(5)	385(3)	27(2)
C(11)	7435(7)	4971(5)	732(3)	26(2)
C(12)	7820(7)	5745(5)	322(3)	30(2)
C(20)	7607(7)	5265(5)	-297(3)	29(2)
C(21)	8020(7)	5762(5)	-837(3)	32(2)
C(22)	7950(7)	5380(5)	-1453(3)	30(2)
C(23)	7385(7)	4345(5)	-1726(3)	27(2)
C(24)	6746(7)	3470(5)	-1402(3)	25(2)
C(25)	6609(8)	3381(5)	-768(3)	33(2)
C(26)	7049(8)	4134(5)	-263(3)	32(2)
C(30)	7540(7)	5123(5)	1422(3)	25(2)
C(31)	8254(8)	4561(5)	1781(3)	30(2)
C(32)	8269(7)	4646(5)	2427(3)	29(2)
C(33)	7472(7)	5292(5)	2741(3)	27(2)
C(34)	6794(7)	5903(5)	2383(3)	29(2)
C(35)	6829(7)	5826(5)	1742(3)	28(2)
C(40)	6306(7)	2978(5)	644(3)	32(2)
C(41)	6701(8)	2061(5)	421(3)	36(2)
C(42)	6069(9)	1135(6)	674(4)	44(2)
C(43)	5058(8)	1115(6)	1135(4)	43(2)
C(44)	4649(8)	2003(6)	1365(3)	41(2)
C(45)	5267(8)	2932(6)	1118(3)	36(2)
C(50)	7548(7)	4526(5)	3766(3)	27(2)
C(51)	7153(7)	3482(5)	3543(3)	31(2)
C(52)	7317(8)	2718(5)	3919(3)	35(2)
C(53)	7844(7)	2979(5)	4531(3)	27(2)
C(53A)	8491(9)	2398(6)	5508(3)	46(2)
C(54)	8238(7)	4005(5)	4762(3)	30(2)
C(55)	8106(7)	4783(5)	4383(3)	29(2)
C(60)	7031(8)	6250(5)	3726(3)	27(2)
C(61)	5815(7)	6135(5)	4111(3)	29(2)
C(62)	5527(7)	6998(5)	4430(3)	32(2)
C(63)	6401(8)	7990(5)	4359(3)	30(2)
C(63A)	6876(10)	9823(6)	4631(4)	58(2)
C(64)	7592(8)	8102(5)	3961(3)	35(2)
C(65)	7921(8)	7226(5)	3647(3)	34(2)

C(70)	8386(7)	6872(5)	485(3)	26(2)
C(71)	9705(8)	7290(6)	849(3)	38(2)
C(72)	10276(8)	8353(6)	978(3)	38(2)
C(73)	9469(8)	9004(5)	738(3)	35(2)
C(74)	8167(8)	8648(6)	387(3)	39(2)
C(75)	7614(8)	7588(6)	263(3)	38(2)
C(80)	7465(8)	4962(5)	-2786(3)	29(2)
C(81)	6529(7)	5647(5)	-2697(3)	32(2)
C(82)	6566(7)	6420(5)	-3089(3)	34(2)
C(83)	7531(8)	6537(5)	-3582(3)	33(2)
C(83A)	8635(9)	7628(6)	-4360(4)	54(2)
C(84)	8428(8)	5843(5)	-3689(3)	33(2)
C(85)	8379(7)	5054(5)	-3293(3)	23(2)
C(90)	7497(7)	3141(5)	-2630(3)	24(2)
C(91)	6331(8)	2549(5)	-3019(3)	33(2)
C(92)	6312(8)	1527(5)	-3241(3)	32(2)
C(93)	7522(8)	1127(5)	-3077(3)	34(2)
C(93A)	6233(10)	-578(6)	-3551(4)	61(3)
C(94)	8705(8)	1723(6)	-2707(3)	39(2)
C(95)	8715(8)	2729(6)	-2492(3)	36(2)
C(100)	9898(12)	8730(8)	-2493(5)	94(4)
C(101)	12189(12)	10165(7)	-2508(5)	68(3)
C(103)	10430(14)	7938(7)	-2251(5)	93(4)
C(104)	12962(9)	11198(6)	-2197(4)	59(3)
O(35B)	4466(8)	-678(5)	1113(3)	76(2)
O(35A)	3912(7)	173(5)	1931(3)	76(2)
O(53)	7963(6)	2160(4)	4871(2)	42(1)
O(63)	5975(6)	8795(4)	4688(2)	44(1)
O(73B)	9337(6)	10720(4)	660(3)	59(2)
O(73A)	11366(7)	10462(4)	1099(3)	68(2)
O(83)	7472(6)	7344(4)	-3936(2)	46(1)
O(93)	7592(6)	120(4)	-3272(3)	51(2)
O(101)	10896(9)	9776(5)	-2211(3)	103(3)
O(102)	12499(8)	9764(5)	-2986(3)	84(2)
N(23)	7443(6)	4171(4)	-2376(2)	31(1)
N(33)	7380(6)	5350(4)	3405(2)	30(1)
N(35)	4414(8)	137(6)	1412(4)	56(2)
N(73)	10092(8)	10145(5)	843(3)	44(2)

Röntgenstruktur von **30**

Von **30** konnte ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall durch Eindampfen bei RT aus einem Benzol/Chloroform-Gemisch gezüchtet werden.

Datensammlung auf einem Nonius-Einkristalldiffraktometer (IPDS-Flächenzähler) mit monochromatischer (Graphit) $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$); Temperatur 173(1) K; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; Dimensionen der Elementarzelle: $a = 13.3412(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.334(10)^\circ$, $b = 15.4426(14) \text{ \AA}$, $\beta = 90.980(11)^\circ$, $c = 17.4175(14) \text{ \AA}$, $\gamma = 101.653(11)^\circ$; $Z = 2$ bezogen auf $\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_8$; berechnete Dichte: 1.233 g/cm^3 ; Kristalle: braune Prismen; $(0.33 \times 0.18 \times 0.18 \text{ mm})$; Scanbereich: $1.85^\circ < \theta < 25.22^\circ$; Anzahl der gesammelten Reflexe: 27163, davon unabhängig: 11567, beobachtete Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$ 4073; Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELXS97) und gegen F^2 verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen nach dem Reitermodell mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. GOF für F^2 : 0.772, $R_1 = 0.0587$ für $I > 4\sigma(I)$, $wR_2 = 0.11$; $R_1 = 0.1672$ für alle Reflexe, $wR_2 = 0.15$; min/max-Restelektronendichte: $-0.340/0.761 \text{ e\AA}^{-3}$, Absorptionskorrektur: numerisch.

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **30**.

$U(\text{eq})$ ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors definiert.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	11648(3)	5328(2)	6818(3)	178(4)
O(2)	5002(3)	3675(3)	4285(3)	127(2)
O(3)	2546(2)	1350(2)	3776(2)	72(1)
O(4)	-905(3)	-3566(2)	5909(2)	79(1)
O(5)	4105(2)	-7264(2)	8133(2)	82(1)
O(6)	-690(3)	-3709(2)	10419(2)	74(1)
O(7)	9360(2)	-2265(2)	12882(2)	64(1)
O(8)	12386(4)	3732(3)	12142(3)	122(2)
N(1)	7604(3)	3393(2)	6722(3)	71(2)
N(2)	2623(3)	-911(2)	5907(2)	54(1)
N(3)	3164(3)	-3912(2)	9287(2)	69(2)
N(4)	9367(2)	529(2)	11274(2)	50(1)
C(1)	7203(3)	557(2)	9210(2)	44(1)
C(2)	6649(3)	649(2)	8540(2)	41(1)

C(3)	5766(3)	-84(2)	8382(2)	41(1)
C(4)	5780(3)	-616(2)	8947(2)	42(1)
C(5)	6657(3)	-242(2)	9467(2)	44(1)
C(6)	6931(3)	-577(3)	10115(3)	48(1)
C(7)	7762(3)	-296(3)	10642(3)	50(1)
C(8)	8595(3)	442(3)	10695(2)	45(1)
C(9)	8689(3)	1099(2)	10235(2)	46(1)
C(10)	8084(3)	1148(2)	9595(2)	44(1)
C(11)	6903(3)	1386(2)	8104(2)	45(1)
C(12)	7889(3)	1641(2)	7850(2)	45(1)
C(13)	8122(3)	2301(3)	7415(3)	51(2)
C(14)	7382(3)	2735(3)	7197(3)	54(2)
C(15)	6411(3)	2522(3)	7472(3)	58(2)
C(16)	6178(3)	1856(3)	7906(3)	54(2)
C(17)	8632(4)	3859(3)	6692(3)	62(2)
C(18)	9171(4)	4361(3)	7364(3)	79(2)
C(19)	10178(5)	4799(4)	7343(4)	95(3)
C(20)	10629(4)	4752(4)	6646(5)	93(3)
C(21)	10087(5)	4279(3)	5960(4)	92(3)
C(22)	9098(4)	3832(3)	5990(3)	77(2)
C(23)	12198(3)	5143(2)	6194(3)	229(8)
C(24)	6885(4)	3420(3)	6126(3)	70(2)
C(25)	6756(3)	4207(2)	5999(3)	160(4)
C(26)	6103(7)	4309(4)	5408(5)	179(5)
C(27)	5598(4)	3541(4)	4896(4)	92(3)
C(28)	5673(3)	2718(3)	5026(3)	66(2)
C(29)	6311(3)	2667(3)	5652(3)	65(2)
C(30)	4560(5)	2973(4)	3717(4)	103(3)
C(31)	4971(3)	-268(2)	7741(3)	43(1)
C(32)	5183(3)	-198(3)	6976(3)	49(2)
C(33)	4422(3)	-413(3)	6371(3)	52(2)
C(34)	3397(3)	-698(3)	6519(3)	49(2)
C(35)	3169(3)	-760(3)	7281(3)	50(2)

C(36)	3936(3)	-559(2)	7874(3)	48(1)
C(37)	2648(3)	-340(3)	5347(3)	49(2)
C(38)	2959(3)	592(3)	5564(3)	56(2)
C(39)	2921(3)	1130(3)	5029(3)	60(2)
C(40)	2563(3)	755(3)	4266(3)	53(2)
C(41)	2258(3)	-169(3)	4029(3)	51(2)
C(42)	2319(3)	-706(3)	4572(3)	53(2)
C(43)	2180(4)	997(3)	2983(3)	74(2)
C(44)	1713(3)	-1567(3)	5915(3)	52(2)
C(45)	762(3)	-1421(3)	5723(2)	51(2)
C(46)	-138(3)	-2057(3)	5721(3)	55(2)
C(47)	-79(3)	-2869(3)	5915(3)	59(2)
C(48)	860(4)	-3021(3)	6115(3)	76(2)
C(49)	1757(4)	-2384(3)	6112(3)	65(2)
C(50)	-1879(4)	-3412(3)	5743(4)	90(3)
C(51)	5054(3)	-1458(2)	9016(3)	43(1)
C(52)	4933(3)	-2233(3)	8419(3)	58(2)
C(53)	4313(4)	-3037(3)	8502(3)	66(2)
C(54)	3807(3)	-3100(3)	9180(3)	55(2)
C(55)	3912(3)	-2333(3)	9765(3)	53(2)
C(56)	4526(3)	-1528(3)	9677(3)	48(1)
C(57)	3383(4)	-4766(3)	8967(3)	58(2)
C(58)	4352(4)	-4921(3)	9069(3)	70(2)
C(59)	4573(4)	-5755(3)	8774(3)	75(2)
C(60)	3812(3)	-6462(3)	8388(3)	62(2)
C(61)	2845(3)	-6315(3)	8286(3)	61(2)
C(62)	2632(3)	-5472(3)	8574(3)	61(2)
C(63)	3335(4)	-8016(3)	7771(4)	87(2)
C(64)	2172(4)	-3862(3)	9571(3)	57(2)
C(65)	1493(4)	-3552(3)	9147(3)	63(2)
C(66)	514(4)	-3504(3)	9417(3)	62(2)
C(67)	247(4)	-3740(3)	10110(3)	57(2)
C(68)	947(4)	-4015(4)	10545(3)	82(2)

C(69)	1892(4)	-4080(3)	10269(3)	78(3)
C(70)	-1450(4)	-3485(4)	9953(3)	85(3)
C(71)	9413(3)	-175(3)	11700(3)	47(2)
C(72)	9508(3)	-1027(3)	11316(3)	51(2)
C(73)	9494(3)	-1706(3)	11732(3)	53(2)
C(74)	9401(3)	-1536(3)	12528(3)	50(2)
C(75)	9342(3)	-684(3)	12924(3)	54(2)
C(76)	9339(3)	-12(3)	12493(3)	53(2)
C(77)	9317(4)	-2116(3)	13712(3)	80(3)
C(78)	10184(3)	1329(3)	11475(3)	52(2)
C(79)	10011(3)	2096(3)	11978(3)	58(2)
C(80)	10782(4)	2847(3)	12173(3)	71(2)
C(81)	11716(4)	2851(4)	11872(3)	77(2)
C(82)	11920(3)	2100(4)	11387(3)	70(2)
C(83)	11130(3)	1319(3)	11184(3)	61(2)
C(84)	13209(7)	3732(6)	11822(4)	146(4)
N(5)	3234(14)	3291(12)	6012(12)	114(9)
C(85)	3882(17)	3781(14)	6320(12)	87(8)
C(86)	4689(17)	4472(14)	6712(15)	122(10)

14 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Synthese und Untersuchung ein- und mehrdimensionaler Triarylamin-systeme beschrieben. Diese Verbindungen zeichnen sich durch das Auftreten von Elektronentransfer-Übergängen im gemischt-valenten Zustand und bei geeigneter Struktur auch durch nichtlineare optische Eigenschaften aus. Die Elektronentransfer-Prozesse wurden unter Anwendung der *Mulliken-Hush*-Theorie analysiert. Bei den wichtigsten präparativen Darstellungsmethoden handelt es sich um Oligomerisierungsreaktionen verschiedenster Art und um Palladium- sowie Kupfer-katalysierte Kupplungen. Die durchgeführten Untersuchungen beinhalten Hyperpolarisierbarkeitsmessungen und elektrochemische Methoden wie Cyclovoltammetrie und UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie. Um die Anwendung der elektrochemischen Untersuchungsmethoden zu ermöglichen, wurde ein Meßstand für Elektrochemie und UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie aufgebaut.

Eindimensionale Triarylamin-Verbindungen

Der Übergang zwischen Verbindungen der Robin/Day-Klasse II und III wurde an den linearen Verbindungen **1** bis **6** mit zwei entarteten Redoxzentren untersucht, indem die Kopplung durch Verkürzung der π -Brücke zwischen den Redoxzentren gesteigert wurde. Es stellte sich heraus, daß die IV-CT-Bande bei stärkerer Kopplung auf der niederenergetischen Seite immer stärker abfällt, da die Energie des optischen Übergangs mindestens den zweifachen Wert des Kopplungsmatrixelementes V beträgt. In einer Verbindung im Übergang zwischen Klasse II und III entspricht diese Energie einer Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand.

Temperaturabhängige Messungen an **2**, **4** und **7** bei 218 und 294 K konnten zeigen, daß die elektronische Kopplung in diesem Bereich temperaturunabhängig ist. Allerdings verschiebt sich das Maximum der IV-CT-Bande bei Verbindungen zwischen Robin/Day-Klasse II und III mit steigender Temperatur hypsochrom, da zunehmend höhere Schwingungsniveaus besetzt sind. Das Kation **7**⁺, das in Lösung der Klasse II zugeordnet werden kann, kristallisiert als delokalisierte Klasse III-Verbindung. Dies bestätigt die Erkenntnis, daß der Übergang zwischen Klasse II und III fließend verläuft, es erfolgt keine abrupte Änderung der Molekül-Eigenschaften. Die energetische Lage der π -Brücke zwischen den Redoxzentren wurde bei gleichbleibendem Brückengerüst in **1**, **8**, **9** und **10** durch Anfügen verschiedener Donoren variiert. Es tritt eine zusätzliche Absorptionsbande auf, die einem oxidierten Brückenzustand zugeordnet werden

kann. Die Elektronentransfer-Geschwindigkeit kann durch die Verwendung elektronenreicher Brücken-moleküle deutlich gesteigert werden.

Die Entartung der Redoxzentren wurde in **16**, **17** und **18** durch verschiedene Substituenten in den *para*-Positionen der Triarylamin-Redoxzentren bei Verwendung identischer π -Brücken aufgehoben. Hieraus resultiert ein Anstieg der Absorptionsenergie der IV-CT-Bande linear zur energetischen Differenz ΔG^0 zwischen den diabatischen Zuständen. Die elektronische Kopplung wird dadurch nicht beeinflusst.

Die Verbindungen **31**, **32** und **33**, die schwach gekoppelte Triarylamin-Redoxzentren mit ungeschützten *para*-Positionen enthalten, polymerisieren elektrochemisch. Die Eigenschaften der resultierenden Polymerfilme werden durch die entstandenen Benzidin-Substrukturen dominiert, da zwischen diesen Substrukturen keine ausreichende Wechselwirkung für die Ausbildung von Bänderstrukturen besteht, die einen Elektronentransfer über das gesamte Polymer ermöglichen könnten.

Mehrdimensionale Triarylamin-Verbindungen

Es wurde der Elektronentransfer in den Kationen des pseudotetraedrischen Phosphoniumsalzes **13** und in den Triationen der trimerisierten Tolanderivate **20** bis **23** analysiert. In diesen Verbindungen sind theoretisch konzertierte mehrdimensionale Elektronentransferübergänge möglich, diese sind jedoch thermisch verboten, da sie über ein energetisches Maximum führen würden. Stattdessen können die entsprechenden Zustände über nacheinander ablaufende eindimensionale Übergänge erreicht werden. Auch optisch angeregte mehrdimensionale Übergänge sind verboten.

Durch Palladium-katalysierte Aminierung von Tribromtruxenon wurde der zweidimensionale redoxaktive Chromophor **35** erhalten. Hyperpolarisierbarkeitsmessungen zeigen unerwartet hohe NLO-Eigenschaften. Die Ursache hierfür könnte in einem großen Kopplungsmatrixelement μ_{21} zwischen zwei angeregten CT-Zuständen liegen. Dies ist ein Vorteil gegenüber eindimensionalen NLO-Farbstoffen, die nur einen angeregten CT-Übergang besitzen.

Ein Vergleich des pseudotetraedrischen Phosphoniumsalzes **13** mit dem eindimensionalen Chromophor **14** zeigte dagegen keine Steigerung der ersten Hyperpolarisierbarkeit, die man auf eine Kopplung zwischen zwei angeregten CT-Zuständen zurückführen könnte.

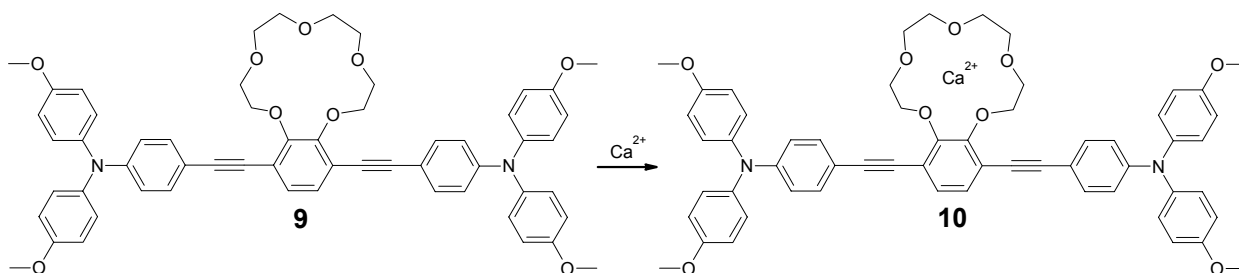
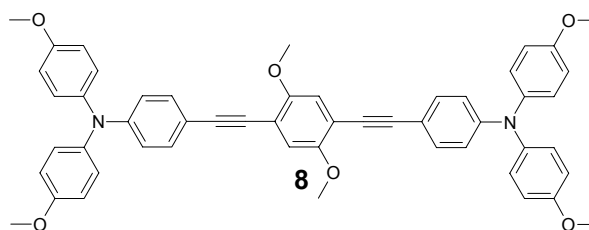
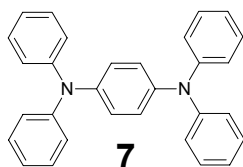
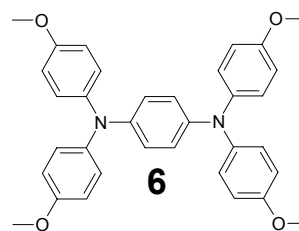
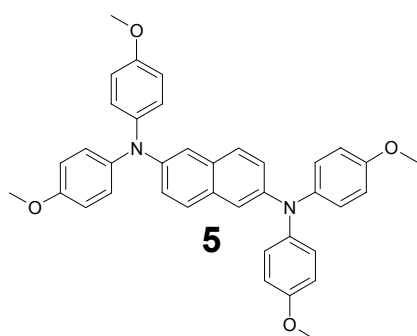
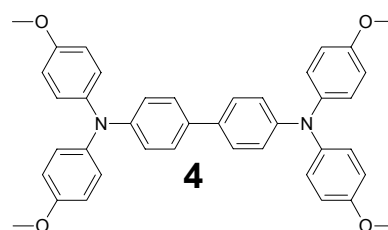
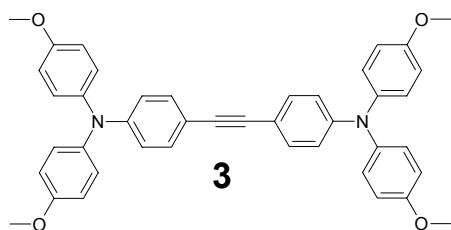
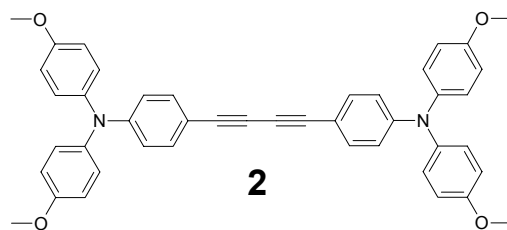
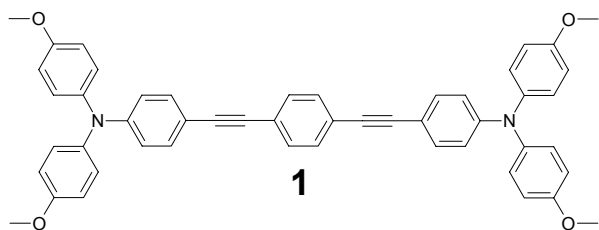
Durch Kupfer-katalysierte Veretherung konnten die Truxenonderivate **38**, **39** und **40** synthetisiert werden. Diese Verbindungen sind für HRS-Messungen jedoch nicht löslich genug.

Die Palladium-katalysierte Dimerisierung von Tolanen stellt einen eleganten Zugang zu funktionalisierten Azulenderivaten wie **29** und **30** dar. Diese redoxaktiven Verbindungen zeigen neben ausgeprägten Elektronentransfereigenschaften auch beachtliche Hyperpolarisierbarkeiten erster Ordnung. Der Chromophor **29** weist mit $\mu = 7.5$ D ein hohes Dipolmoment auf, wodurch eine regelmäßige Anordnung von **29** in einer Polymermatrix durch elektrische Polung ermöglicht werden könnte. Dies ist eine notwendige Voraussetzung für optoelektronische Anwendungen, da **29** und **30** in einer zentrischen Raumgruppe kristallisieren, wodurch sich nichtlineare optische Effekte zweiter Ordnung aufheben.

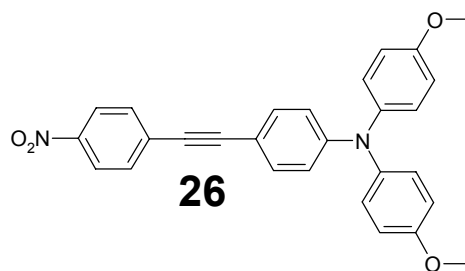
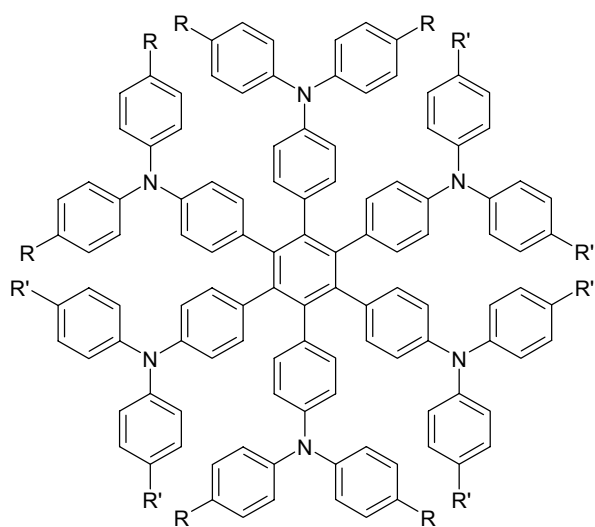
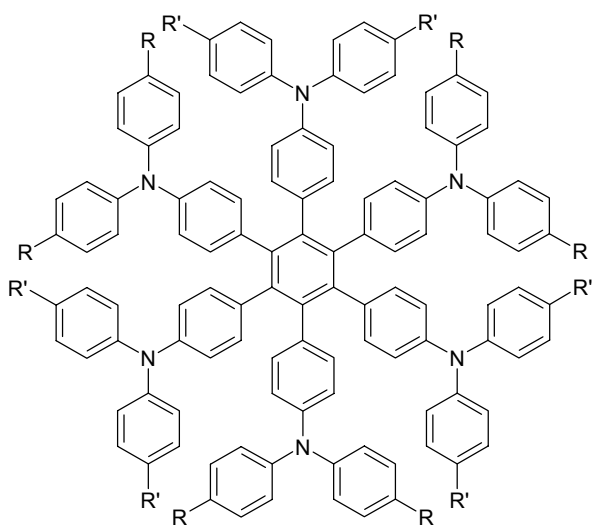
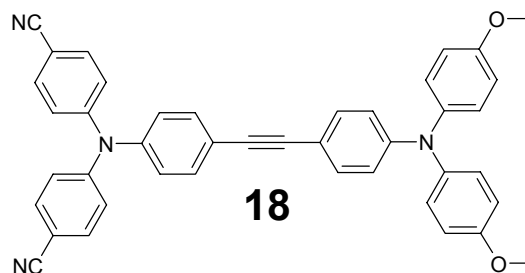
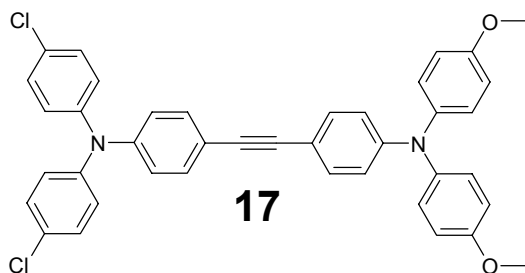
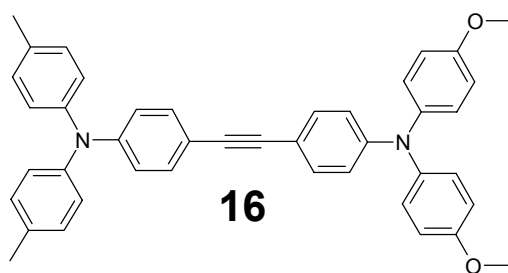
Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse können einen kleinen Beitrag zum Verständnis der Grundlagen des Elektronentransfers aus der Sichtweise des organischen Chemikers leisten. Es wurde der Einfluß der Molekülstruktur auf die Elektronentransfer-Eigenschaften untersucht. Ein besonderer Schwerpunkt wurde dabei auf die Natur der Brückensysteme gelegt, die die Kopplung zwischen den Redoxzentren vermitteln.

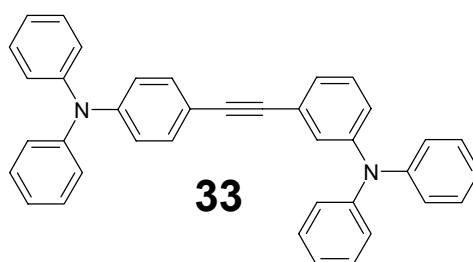
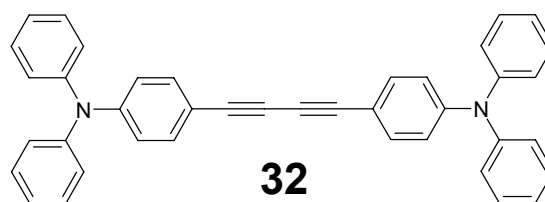
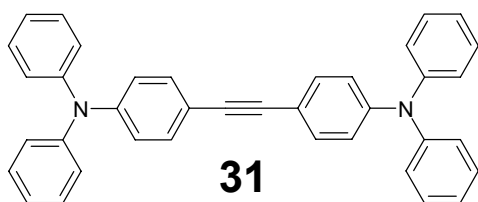
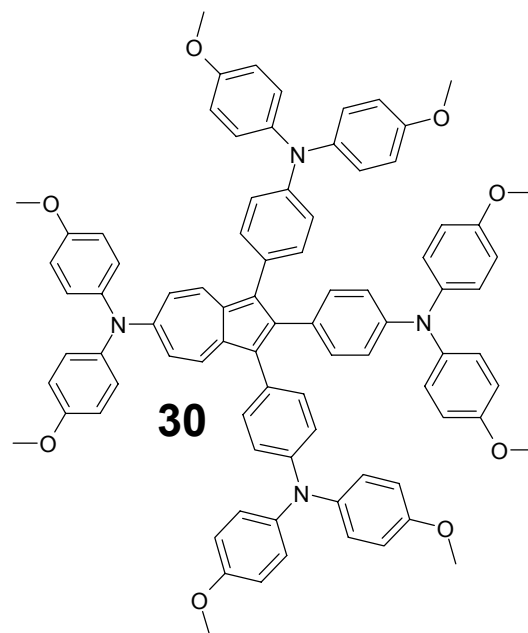
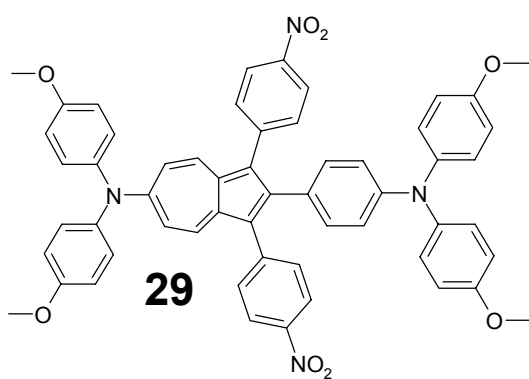
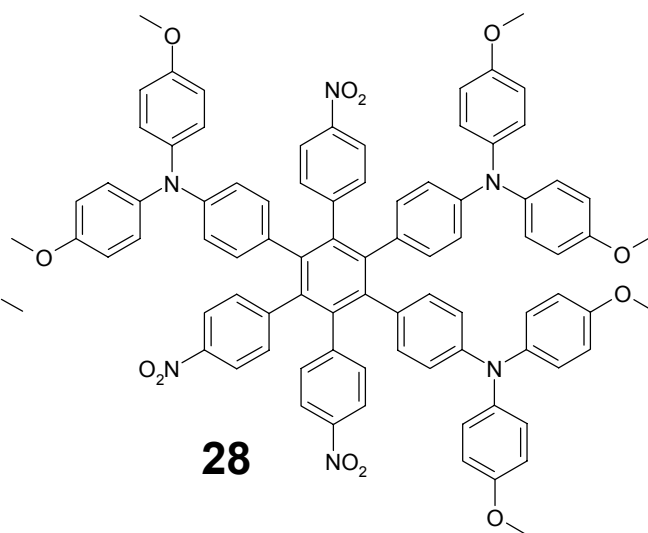
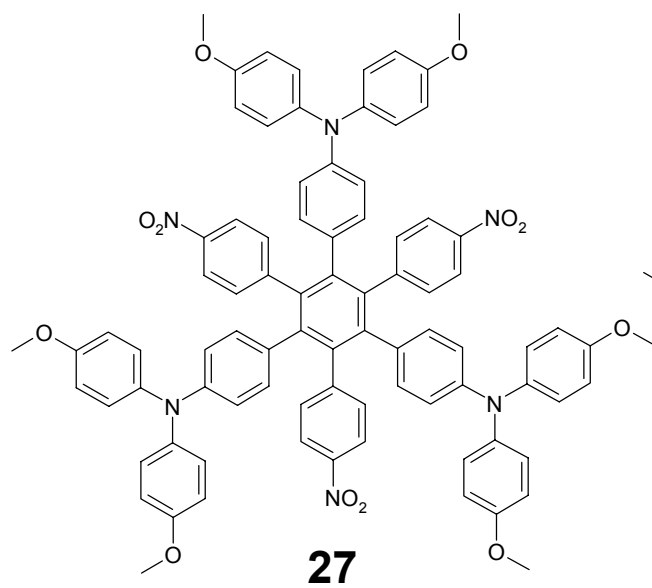
Die verwendeten Triarylamin-Strukturen haben sich dabei durch ihre elektrochemische Stabilität, ihre vielfältigen Variationsmöglichkeiten und das Auftreten von hohen elektronischen Kopplungen als ideale Bausteine erwiesen. Diese Verbindungsklasse eignet sich auch in Zukunft für weitergehende Untersuchungen zum Verständnis von Elektronentransfer-Mechanismen.

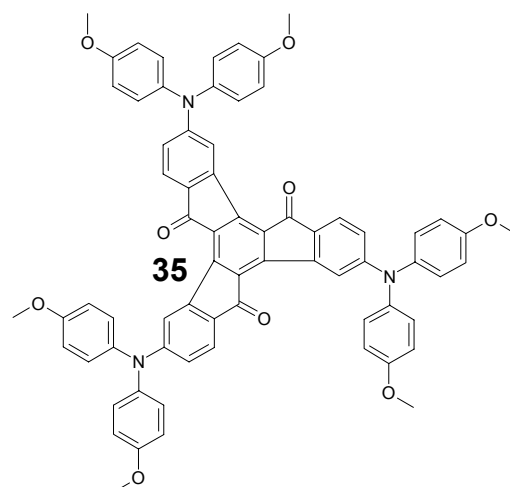
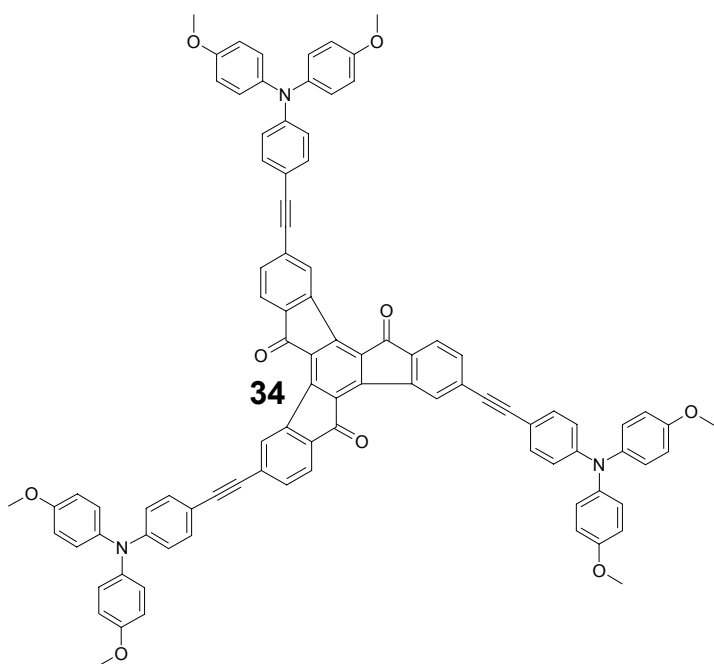
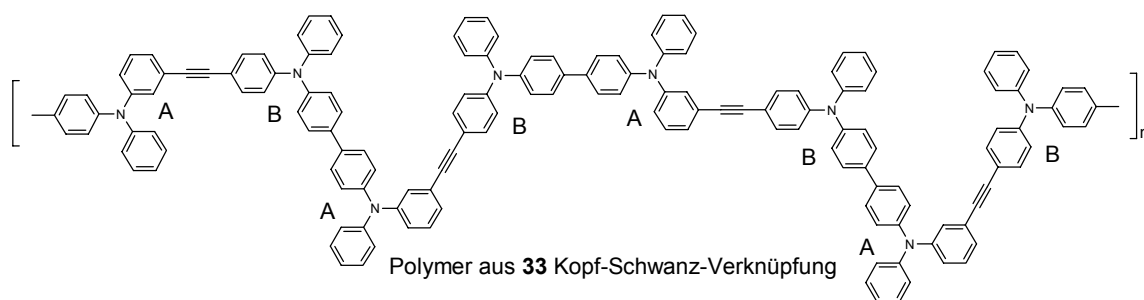
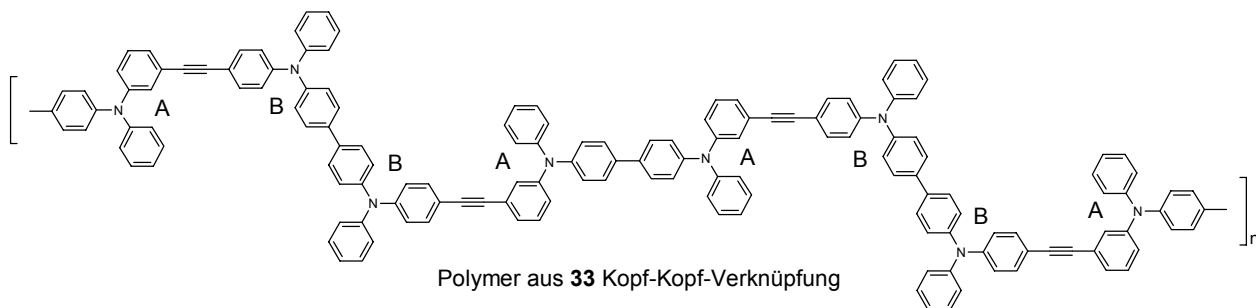
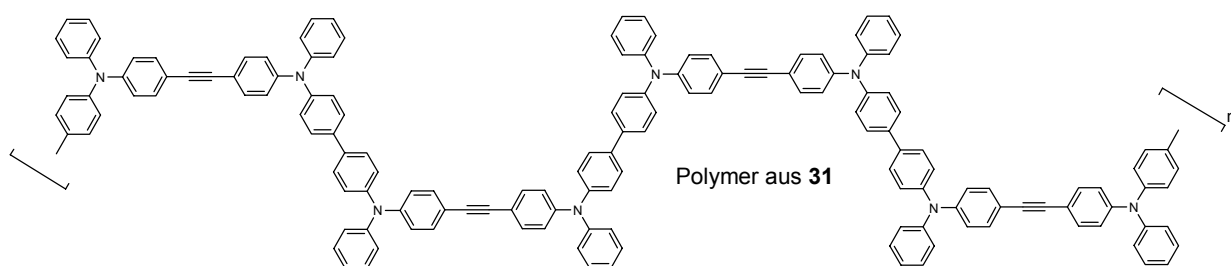
15 Formeltafel

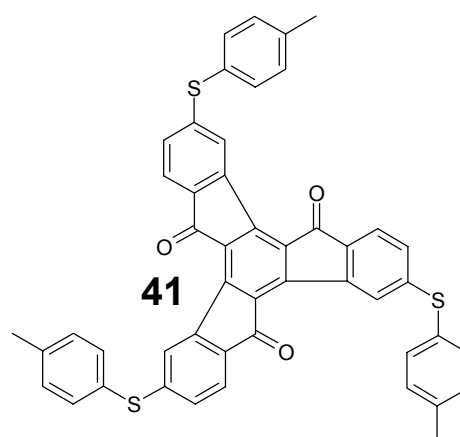
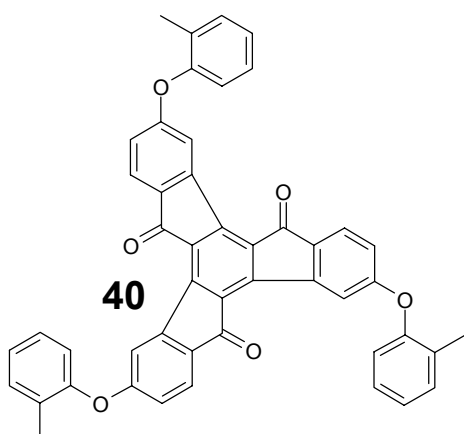
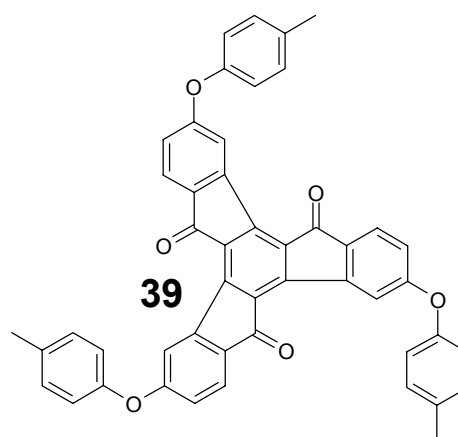
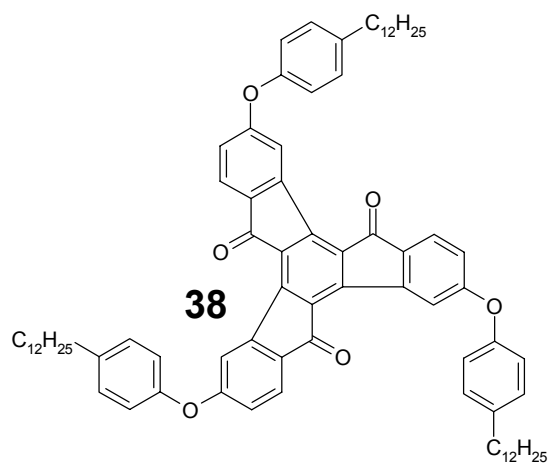
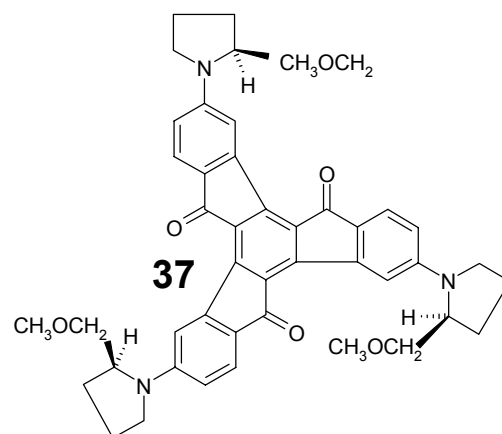
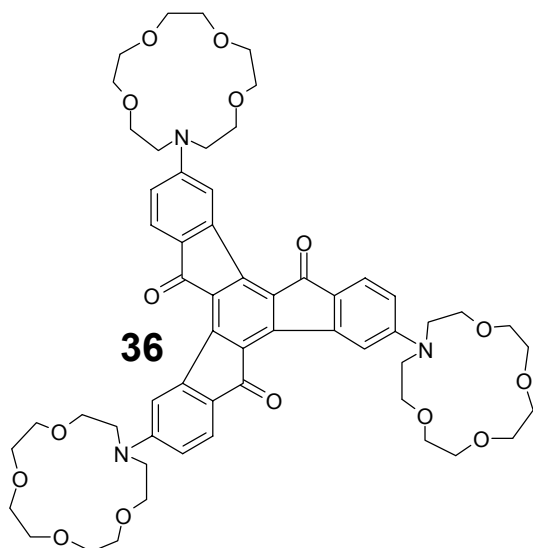












16 Publikationen

Synthesis, (non)linear optical and redox properties of a donor-substituted truxenone derivative, C. Lambert, G. Nöll, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle; *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2129 – 2135.

One and two-dimensional electron transfer processes in triarylamines with multiple redox centers, C. Lambert and G. Nöll; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2107 - 2110.

The Class II/III Transition in Triarylamine Redox Systems, C. Lambert and G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434 – 8442.

Cationic π -electron systems with high quadratic hyperpolarisability, C. Lambert, W. Gaschler, G. Nöll, M. Weber, E. Schmälzlin, C. Bräuchle, K. Meerholz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, *6*, 964 – 974.

Multidimensional Electron Transfer Pathways in a Tetrahedral Tetrakis[4-(dianisylamino)-phenyl]phosphonium Salt: One-Step vs. Two-Step Mechanism, C. Lambert, G. Nöll, F. Hampel, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*(32), 7751 - 7758.

Optically and thermally induced electron transfer pathways in hexakis[(4-(*N,N*-diarylamino)phenyl]benzene derivatives, C. Lambert and G. Nöll, in Vorbereitung.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Christoph Lambert für die geduldige und intensive Betreuung,

Herrn Prof. Dr. Jörg Daub für stetige Hilfsbereitschaft und Unterstützung in Regensburg,

Frau Michaela Lutz für die Synthese eines Edukts und für organisatorischen Beistand,

Herrn Dr. T. Burgemeister, Frau N. Pustet, Frau D. Schuster und *Herrn F. Kastner* für die Aufnahme von NMR-Spektren,

Herrn G. Wandinger, Frau B. Baumeister und *Herrn H. Schüller* für die Durchführung der Elementaranalysen,

Herrn Dr. K. Mayer, Herrn J. Kiermeier und *Herrn W. Söllner* für die Aufnahme der Massenspektren,

Herrn Dr. F. Hampel und *Herrn Dr. M. Zabel* für Röntgenstrukturanalysen,

Herrn C. Renner und *Herrn S. Heyn* für die gute Zusammenarbeit beim Aufbau der elektrochemischen Meßstände,

Herrn Prof. Dr. W. Hackenbroch für Hilfestellung bei mathematischen Problemen,

Herrn Dr. J. Kröner für Nachhilfe in Maple,

Herrn H. Poepke und *Herrn Prof. Dr. W. Kunz* für die Ermöglichung einer Dipolmessung,

Frau G. Surek und *Herrn K. Brandhuber* für die Ablichtung der elektrochemischen Meßstände,

sowie *Herrn D. Schaum*, meinem ersten Chemielehrer, der mein Interesse für diese lebensnahe Wissenschaft geweckt hat.

Herzlichen Dank auch an alle Mitglieder des Arbeitskreises Daub für das angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft.

Besonderen Dank schulde ich meinen *Eltern*, die mir dieses Studium ermöglicht haben und meiner Freundin *Tanja*.